

SÉRIE A N° 1173

N° D'ORDRE :

2037

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

SVEND AAGE SCHOU

1^{re} THÈSE. — STRUCTURE ET ACTIVATION DES MOLÉCULES DES ALDÉHYDES ALIPHATIQUES,
ANALYSÉES PAR LES SPECTRES D'ABSORPTION.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

20 DEC 1928 devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN *Président.*

JEAN PERRIN

M^{me} RAMART-LUCAS } *Examineurs.*

PARIS (V^e)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

SÉRIE A N° 1173

N° D'ORDRE :

2037

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

SVEND AAGE SCHOU

1^{re} THÈSE. — STRUCTURE ET ACTIVATION DES MOLÉCULES DES ALDÉHYDES ALIPHATIQUES,
ANALYSÉES PAR LES SPECTRES D'ABSORPTION.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

20 DEC

1928 devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN . . . Président.

JEAN PERRIN . . . } Examineurs.

M^{me} RAMART-LUCAS . . . }

PARIS (V°)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

1928

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires P. APPELL, M. MOLLIARD.

Prof. honoraires

V. BOUSSINESQ.
A. JOANNIS.
H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
R. DONGIER.
E. HÉROUARD.

Emile PICARD . . . Analyse supérieure et algèbre supérieure.
G. KOENIGS . . . Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT . . . Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET . . . Electrotechnique générale.
F. WALLERANT . . Minéralogie.
H. ANDOYER . . . Astronomie.
P. PAINLEVÉ . . . Mécanique analytique et mécanique céleste.
Gabriel BERTRAND . Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE . . . Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY . . . Zoologie (Evolution des êtres organisés).
G. URBAIN . . . Chimie minérale.
Emile BOREL . . . Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARCHIS . . . Aviation.
Jean PERRIN . . . Chimie physique.
Rémy PERRIER . . Zoologie (Enseignement P. C. N.).
H. ABRAHAM . . . Physique.
M. MOLLIARD . . . Physiologie végétale.
E. CARTAN . . . Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE . . . Physiologie générale.
E. VESSIOT . . . Théorie des fonctions et théories des transformations.

Professeurs

A. COTTON . . . Physique générale.
J. DRACH . . . Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY . . Physique.
Charles PÉREZ . . Zoologie.
Léon BERTRAND . . Géologie structurale et géologie appliquée.
R. LESPIEAU . . . Théories chimiques.
E. RABAUD . . . Biologie expérimentale.
P. PORTIER . . . Physiologie comparée.
E. BLAISE . . . Chimie organique.
P.-A. DANGEARD . . Botanique.
Paul MONTEL . . . Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT . . Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSQ . . . Biologie maritime.
G. JULIA . . . Mathématiques générales.
A. MAILHE . . . Etude des combustibles.
L. LUTAUD . . . Géographie physique et géologie dynamique.
Eugène BLOCH . . Physique théorique et physique céleste.
Henri VILLAT . . Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB . . . Géologie.
P. PASCAL . . . Chimie appliquée.
N. . . Chimie générale.

E. PÉCHARD . . . Chimie (Enseigt P. C. N.).
V. AUGER . . . Chimie analytique.
M. GUICHARD . . Chimie minérale.
A. GUILLET . . . Physique
C. MAUGUIN . . . Minéralogie.
L. BLARINGHEM . Botanique.
A. MICHEL-LÉVY . Pétrographie.
A. DEREIMS . . . Géologie
A. DENJOY . . . Calcul différ. et intégral.
H. BÉNARD . . . Physique (P. C. N.)
E. DARMOIS . . . Physique.

G. BRCHAT . . . Physique.
H. MOUTON . . . Chimie physique.
L. JOLEAUD . . . Paléontologie.
M. JAVILLIER . . Chimie biologique.
A. DUFOUR . . . Physique (P. C. N.).
F. PICARD . . . Zoologie (Evolution des êtres organisés).
ROBERT-LÉVY . . Zoologie.
L. DUNOYER . . . Optique appliquée.
A. GUILLIERMOND Botanique (P. C. N.).
A. DEBIERNE . . Radioactivité.

Secrétaire Daniel TOMBECK.



A MA CHÈRE FEMME ELLEN

PRÉFACE

L'étude spectrographique des aldéhydes aliphatiques simples est d'un grand intérêt non seulement parce que ces corps sont des prototypes pour un groupe de combinaisons importantes, mais aussi parce que la recherche spectrographique permet de suivre des réactions et d'indiquer des altérations moléculaires là où d'autres méthodes manquent, et surtout parce qu'on trouve parmi ces substances les molécules organiques les plus simples avec absorption sélective dans l'ultraviolet.

Les méthodes spectrographiques qui étaient pour la chimie des moyens qualitatifs pour élucider les questions de constitution compliquées, se sont développées en des méthodes exactes de mesures quantitatives. L'étude de l'absorption des solutions a toujours eu la plus grande importance pour les questions de configuration dans la chimie organique; en examinant l'absorption des molécules organiques à l'état de vapeur, il devient possible d'avoir les renseignements les plus intimes sur la structure des molécules. Ce développement d'un moyen qualitatif pour l'étude de la constitution des molécules organiques en des méthodes de mesures quantitatives est due à une série de physicochimistes parmi lesquels on doit citer surtout *Hartley, Baly et Victor Henri*.

Le travail que je présente ici a été fait à l'Institut de Chimie-Physique de l'Université de Zurich, pendant les années 1925-1927. Il m'est particulièrement agréable de remercier profondément le directeur de cet établissement M. le professeur Victor Henri, mon cher maître et mon ami admiré, de toutes les facilités qu'il m'a accordées et de l'intérêt bienveillant qu'il a toujours eu pour mon travail.

Ces deux années que j'ai passées dans son laboratoire ont été les années de travail les plus heureuses de ma vie.

Je lui exprime tout mon respectueux attachement ainsi qu'à M. le professeur Jean Perrin ma grande reconnaissance pour avoir bien voulu examiner ce travail et pour l'appui qu'il m'a donné. La question de l'activité des molécules est liée au nom de Jean Perrin et c'est pour moi un grand honneur qu'il ait bien voulu examiner le résultat de mes recherches.

Les beaux agrandissements photographiques qui ont facilité beaucoup mon travail ont été faits avec un soin admirable par M^{me} Victor Henri, que je remercie tout particulièrement.

Je remercie beaucoup aussi mon cher collègue et ami M. le docteur de Hempinne qui m'a apporté une si aimable assistance au cours de ma rédaction.

STRUCTURE ET ACTIVATION DES MOLÉCULES DES ALDÉHYDES ALIPHATIQUES, ANALYSÉES PAR LES SPECTRES D'ABSORPTION

INTRODUCTION

C'est le mérite de V. Henri d'avoir montré qu'il est possible d'étendre les lois quantitatives trouvées pour les spectres de vapeur biatomiques aux spectres d'absorption des molécules plus compliquées, avec une si bonne concordance qu'elles permettent des conclusions très importantes sur la structure des molécules.

La région spectrale s'étendant de l'infra-rouge lointain à l'ultraviolet extrême se divise en trois parties différentes. Dans la première partie, l'infra-rouge lointain, les bandes correspondent au passage des états initiaux moléculaires aux états quantiques de rotation plus élevés. C'est le spectre de rotation pur.

La deuxième région se trouve dans l'infra-rouge plus proche; les bandes y correspondent en même temps aux différents états quantiques de vibration et de rotation. Il y a enfin dans l'ultraviolet et le visible une troisième région qui correspond aux différents états quantiques des électrons, des vibrations atomiques et de la rotation moléculaire.

En 1911, RUBENS et WARTENBERG ont montré que différentes vapeurs absorbent dans l'infra-rouge lointain (100-300 μ). Il n'était pourtant pas possible de déterminer exactement la position du maximum d'absorption dans cette région, parce qu'une dispersion spectrale des rayons n'était pas possible. Pour expliquer les recherches de RUBENS sur les rayons restants et les recherches de EINSTEIN, NERNST, DEBYE et d'autres auteurs sur la chaleur spécifique et sa variation avec la température, cette absorption était attribuée à la rotation de la molécule, qui pareillement à un dipole électrique tournant absorbe le rayonnement par résonnance.

Le travail de N. BJERRUM (*) a été d'une importance capitale pour le développement des idées sur les bandes d'absorption infra-rouges. BJERRUM a montré que ce n'est pas seulement dans l'infra-rouge lointain que la rotation se fait voir avec la fréquence ν , mais aussi dans les régions plus proches. On ne devrait pas seulement avoir des bandes d'absorption ayant la fréquence ν_v (c'est-à-dire la fréquence d'oscillation causée par la vibration des atomes ou groupes d'atomes dans la molécule), mais aussi des lignes d'absorption correspondant aux fréquences $\nu_v + \nu_r$ et $\nu_v - \nu_r$.

En même temps il a fait remarquer que la largeur des bandes d'absorption dans l'infrarouge qui n'était pas encore interprétée à cette époque, correspond à la superposition des bandes de rotation aux bandes de vibration.

Les hypothèses de BJERRUM étaient confirmées par les travaux de EVA v. BAHR ; pourtant on admettait encore que c'est la résonnance qui produit l'absorption.

La base de l'interprétation actuelle du mécanisme de l'absorption a été donnée en 1913 par N. BOHR. D'après lui un atome peut avoir une série d'états d'énergie stationnaires. Une absorption ou une émission de lumière monochromatique de fréquence ν est produite par le passage de l'atome d'un état d'énergie E_i à un autre état d'énergie E_{ii} . L'absorption a lieu pour $E_{ii} > E_i$, l'émission pour $E_{ii} < E_i$. L'énergie absorbée ou émise est égale à

$$E_{ii} - E_i = h\nu.$$

Cette interprétation du mécanisme d'absorption fut étendue aux molécules d'abord par SCHWARZSCHILD (1916), HEURLINGER (1918) et LENZ (1919). La théorie a été ensuite développée pour l'étude des spectres de bandes par plusieurs auteurs : REICHE, KRATZER (pour les hydrogènes halogéniques), CURTIS (pour la molécule de l'hélium), etc. Egalemeut par V. HENRI (pour la molécule de benzène) qui a pour la première fois essayé d'appliquer la théorie à l'interprétation des spectres d'absorption des molécules compliquées (en particulier organiques).

On peut maintenant admettre que les molécules ont comme les atomes une série d'états d'énergie différents.

Par le passage de la molécule d'un état d'énergie E_i à un autre état d'énergie plus élevé E_{ii} , on a l'absorption d'un rayonnement de fréquence ν , donnée par la relation :

$$E_{ii} - E_i = h\nu.$$

L'énergie totale de la molécule E_i ou E_{ii} est égale à la somme de trois termes d'énergie différents : un terme E_e qui correspond aux mouvements électroniques, un terme E_v qui correspond à la vibration des atomes ou des groupes d'atomes, et enfin un terme E_r qui correspond à la rotation de la molécule. Nous pouvons ainsi exprimer les deux états d'énergie E_i et E_{ii} par :

$$E_i = E_e' + E_v' + E_r' \quad \text{et} \quad E_{ii} = E_e'' + E_v'' + E_r''.$$

On obtiendra pour la fréquence ν l'expression :

$$\nu = \frac{E_e'' - E_e'}{h} + \frac{E_v'' - E_v'}{h} + \frac{E_r'' - E_r'}{h}.$$

Le premier terme est compris entre 20'000 et 150'000 cm^{-1} , le second entre 100 et 2000 et le troisième entre 1 et 20 cm^{-1} .

I. — ROTATION DE LA MOLÉCULE

Dans le cas d'une molécule biatomique, nous avons une rotation autour d'un axe perpendiculaire à la ligne de jonction des deux atomes.

Dans l'état normal, l'énergie de rotation est égale à :

$$(I) \quad E_m^0 = \frac{h^2 m^2}{8\pi^2 J_0}$$

et quand une absorption a lieu, la molécule passe à un état activé d'énergie plus élevée :

$$(II) \quad E_{m'} = \frac{h^2 m'^2}{8\pi^2 J'}.$$

La fréquence absorbée est :

$$\nu = \frac{h^2 m'^2}{8\pi^2 J'} - \frac{h^2 m_0^2}{8\pi^2 J_0} = \frac{h^2}{8\pi^2} \left(\frac{m'^2}{J'} - \frac{m_0^2}{J_0} \right)$$

ou exprimée en nombres d'ondes :

$$(III) \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{h}{8\pi^2 c} \left(\frac{m'^2}{J'} - \frac{m_0^2}{J_0} \right)$$

c , est la vitesse de la lumière. La constante $\frac{h}{8\pi^2 c}$ a une valeur numérique de 27,7.10⁻⁴⁰. Des changements correspondants au passage $m_0 \rightarrow m'$ sont déterminés par le 3^e postulat de БОРН (principe de correspondance), d'après lequel on a :

$$\begin{aligned} m' &\rightarrow m_0 + 1 \\ m' &\rightarrow m_0 - 1 \\ m' &\rightarrow m_0 \end{aligned}$$

des autres passages étant interdits.

En remplaçant dans l'expression (III) m_0 par m et m' par les trois valeurs possibles $m + 1$, $m - 1$ ou m , on obtient trois équations paraboliques :

1) $m \rightarrow m + 1$.

Branche positive R(m).

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{h}{8\pi^2 c} \left[\frac{(m+1)^2}{J'} - \frac{m^2}{J_0} \right] = \frac{h}{8\pi^2 c} \left[\frac{1}{J'} + \frac{2m}{J'} + m^2 \left(\frac{1}{J'} - \frac{1}{J_0} \right) \right].$$

2) $m \rightarrow m - 1$.

Branche négative P(m).

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{h}{8\pi^2 c} \left[\frac{(m-1)^2}{J'} - \frac{m^2}{J_0} \right] = \frac{h}{8\pi^2 c} \left[\frac{1}{J'} - \frac{2m}{J'} + m^2 \left(\frac{1}{J'} - \frac{1}{J_0} \right) \right].$$

3) $m \rightarrow m$.

Branche nulle $Q(m)$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{h}{8\pi^2 c} \left[\frac{m^2}{J'} - \frac{m^2}{J_0} \right] = \frac{hm^2}{8\pi^2 c} \left[\frac{1}{J'} - \frac{1}{J_0} \right].$$

En posant $m = 0$, nous aurons :

$$R_{(0)} : \frac{1}{\lambda} = \frac{h}{8\pi^2 \cdot c \cdot J'}$$

$$P_{(0)} : \frac{1}{\lambda} = \frac{h}{8\pi^2 \cdot c \cdot J'}$$

$$Q_{(0)} : \frac{1}{\lambda} = 0.$$

L'origine ne serait donc pas la même pour les trois paraboles.

Ceci n'est pas conforme à l'expérience et pour cette raison HEISENBERG et d'autres auteurs ont proposé d'employer des demi-quanta, les trois branches correspondant aux passages :

$$m - \frac{1}{2} \rightarrow m + \frac{1}{2} \dots\dots R'(m)$$

$$m + \frac{1}{2} \rightarrow m - \frac{1}{2} \dots\dots P(m)$$

$$m + \frac{1}{2} \rightarrow m + \frac{1}{2} \dots\dots Q(m)$$

et on obtient :

$$R(m) \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{h}{8\pi^2 c} \left[\frac{1}{4} \left(\frac{1}{J'} - \frac{1}{J_0} \right) + m \left(\frac{1}{J'} + \frac{1}{J_0} \right) + m^2 \left(\frac{1}{J'} - \frac{1}{J_0} \right) \right]$$

$$P(m) \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{h}{8\pi^2 c} \left[\frac{1}{4} \left(\frac{1}{J'} - \frac{1}{J_0} \right) - m \left(\frac{1}{J'} + \frac{1}{J_0} \right) + m^2 \left(\frac{1}{J'} - \frac{1}{J_0} \right) \right]$$

$$Q(m) \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{h}{8\pi^2 c} \left[\frac{1}{4} \left(\frac{1}{J'} - \frac{1}{J_0} \right) + m \left(\frac{1}{J'} - \frac{1}{J_0} \right) + m^2 \left(\frac{1}{J'} - \frac{1}{J_0} \right) \right]$$

Pour $m = 0$ on a dans les trois cas :

$$\frac{1}{\lambda_0} = \frac{h}{32\pi^2 c} \left(\frac{1}{J'} - \frac{1}{J_0} \right).$$

Enfin d'après la nouvelle mécanique ondulatoire de DE BROGLIE et de SCHRÖDINGER il faut dans l'expression de l'énergie de rotation remplacer m^2 par $m(m+1)$ et dans ce cas les trois branches correspondent aux passages :

$$m - 1 \rightarrow m \quad R(m)$$

$$m \rightarrow m - 1 \quad P(m)$$

$$m \rightarrow m \quad Q(m).$$

L'origine est la même pour les trois paraboles.

Si l'on pose :

$$\frac{h}{8\pi^2c} \left[\frac{1}{J'} + \frac{1}{J_0} \right] = B = B_0 + B'$$

et

$$\frac{h}{8\pi^2c} \left[\frac{1}{J'} - \frac{1}{J_0} \right] = C = B' - B_0$$

où

$$B_0 = \frac{h}{8\pi^2cJ_0} \quad B' = \frac{h}{8\pi^2cJ'}.$$

On a pour les trois formules paraboliques

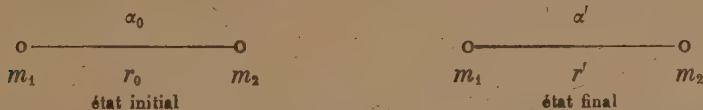
$$R(m) \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + 2Bm + Cm^2$$

$$P(m) \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} - 2Bm + Cm^2$$

$$Q(m) \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + Cm + Cm^2.$$

II. — VIBRATION DES ATOMES

Une molécule biatomique formée par deux atomes de masses m_1 et m_2 :



a pour énergie de vibration, si les vibrations sont quantifiées et harmoniques :

$$E_v = p \cdot h \cdot \nu = p \cdot h \cdot c \cdot \alpha$$

où p est un nombre entier,

h la constante de Planck,

ν le nombre de vibrations par seconde,

α le nombre de vibrations en cm^{-1} .

Mais les vibrations n'étant pas harmoniques, on doit d'après KRATZER écrire pour l'énergie des vibrations :

$$E_v = p \cdot h \cdot c (\alpha - p\alpha - p^2\alpha - \dots)$$

Donc en négligeant les termes d'ordre supérieur on aura pour la molécule normale :

$$(II) \quad E_v^0 = p_0 \cdot h \alpha_0 (1 - x_0 p_0)$$

où x est une constante d'anharmonicité.

Pour la molécule activée on a :

$$E_{v'} = p' \cdot h \cdot \alpha' (1 - x' p')$$

la fréquence de vibration sera donc égale à :

$$\begin{aligned} \nu_v &= p' \alpha' (1 - x' p' + \dots) - p_0 \alpha_0 (1 - x_0 p_0 + \dots) \\ &= (p' - p_0) \alpha' + p_0 (\alpha' - \alpha_0) + (p_0^2 \alpha_0 x_0 - p'^2 \alpha' x'). \end{aligned}$$

En négligeant l'anharmonicité on obtient pour la fréquence de vibration :

$$\nu_v = (p' - p_0) \alpha' + p_0 (\alpha' - \alpha_0).$$

La masse effective étant représentée par μ (donné par $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$) nous avons pour les vibrations harmoniques :

$$(I) \quad \mu \alpha^2 = \varphi''(r_0)$$

où $\varphi''(r_0)$ est la dérivée seconde de l'énergie potentielle. Cette dernière peut être écrite sous la forme :

$$\varphi(r) = \frac{a}{r} + \frac{b}{r^2} + \frac{c}{r^3} + \dots$$

La dérivée seconde est donc :

$$\varphi''(r) = \frac{1}{r^3} (2a + \frac{6b}{r} + \frac{12c}{r^2} + \dots) = \frac{f}{r^3}.$$

On a donc pour la molécule normale :

$$\mu \alpha_0^2 = \frac{f_0}{r_0^3}$$

et pour la molécule activée :

$$\begin{aligned} \mu \alpha'^2 &= \frac{f'}{r'^3} \\ \frac{\alpha'}{\alpha_0} &= \sqrt{\frac{r_0^3}{r'^3} \cdot \frac{f'}{f_0}}. \end{aligned}$$

Si l'on pose en première approximation $\frac{f'}{f_0} = 1$, on obtient :

$$\frac{\alpha'}{\alpha_0} = \sqrt{\frac{r_0^3}{r'^3}}.$$

Par conséquent le rapport entre les fréquences de vibration dans la molécule activée et dans la molécule normale permet de calculer la variation de la distance des atomes dans l'état activé de la molécule.

Le facteur d'anharmonicité x est égal à :

$$x = \frac{h}{4\pi^2 \alpha_0 c J_0} \cdot \frac{3}{2} (1 + 5b + d + \frac{5}{2} b^2 + \dots),$$

Si on néglige les termes en b et d qui sont très petits (par exemple pour la molécule H_2 , le facteur b a une valeur de 0,04 et d est considérablement plus petit) on obtient :

$$x = \frac{3h}{8\pi^2 x_0 \cdot c \cdot J_0}.$$

Cette formule nous permet de calculer le moment d'inertie de la molécule par l'étude du spectre de vibration. C'est ainsi que RICHARDSON a calculé le moment d'inertie de la molécule H_2 et a trouvé :

$$J_0 = 0,965.10^{-40} \quad \text{donc} \quad r_0 = 1,086.10^{-8} \text{ cm.}$$

ce qui est conforme aux résultats obtenus par d'autres méthodes.

Il est du plus grand intérêt pour l'étude de la structure des molécules organiques d'étendre ces résultats aux molécules compliquées, comme l'ont montré récemment V. HENRI et J. ERRERA ⁽²²⁾ pour les dérivés dihalogénés o , m , p du benzène.

III. — TERMES ÉLECTRONIQUES

Les niveaux d'énergie électronique d'une molécule doivent être distribués d'après une loi analogue à celle que l'on trouve pour les atomes.

L'énergie électronique d'un atome correspondant à un électron extérieur se trouvant sur une orbite de nombre quantique égal à n est donnée par la formule :

$$E_n = \frac{B \cdot h \cdot z^2}{\left(n + \delta_1 + \frac{\delta_2}{n^2}\right)^2}$$

où B est la constante de Rydberg égale à $109'678,3 \text{ cm}^{-1}$, $h = 6,55.10^{-27}$, z le nombre atomique, δ_1 et δ_2 deux constantes.

Dans les cas des molécules de H_2 et de He_2 , RICHARDSON et CURTIS ont montré que les ensembles de bandes successifs se distribuent suivant la même loi que les raies des atomes.

Ainsi pour He_2 la loi de distribution des bandes est donnée par :

$$\frac{1}{\lambda} = 34'301,82 - \frac{109'678,3}{\left(n + 0,98075 - \frac{0,000449}{n}\right)^2}, \quad n = 2, 3, \dots, 8$$

et pour H_2 on trouve la loi

$$\frac{1}{\lambda} = 29'330,305 - \frac{109'678,3}{\left(n - 0,056704 - \frac{0,000449}{n}\right)^2}, \quad n = 3, 4, \dots, 10.$$

On peut affirmer que d'une façon générale les termes électroniques pour les spectres moléculaires sont de la forme :

$$\nu_0 = \frac{B \cdot Z^2}{n_{\text{eff}}^2}.$$

Molécules polyatomiques. — Pour les molécules formées de plus de deux atomes, les conditions spectrales seront plus compliquées. La discussion théorique de ce problème est encore très imparfaite. HUND a essayé de donner une étude théorique, mais les résultats sont encore trop abstraits pour permettre une application aux faits expérimentaux.

Les résultats théoriques de KRAIZER pour les états de vibration dans les molécules biatomiques ont été appliqués récemment par V. HENRI et J. ERRERA ⁽²²⁾ à des molécules aussi compliquées que les substitués dihalogéniques du benzène. Leurs résultats donnent des renseignements très intéressants sur la structure des molécules. La discussion théorique de la quantification de la rotation des molécules polyatomiques a été faite pour la première fois en 1926 par F. LÜTGEMEIER ⁽⁴⁰⁾. Le travail a été repris par THOMAS et en 1927 par WITMER.

Les formules sont très compliquées et n'ont pas encore été appliquées à des exemple expérimentaux.

Dans le cas plus simple où deux moments d'inertie sont égaux entre eux, SCHWATZSCHILD, EPSTEIN et REICHE ont calculé l'énergie de rotation d'après la théorie de BOHR. On trouve pour une molécule avec les deux moments d'inertie J et K comme expression de l'énergie de rotation :

$$E_{m,r} = \frac{h^2}{8\pi^2} \left[\frac{r^2}{K_0} + m^2 \left(\frac{1}{J_0} - \frac{1}{K_0} \right) \right]$$

où m , r sont des nombres de quanta pour la rotation autour des deux axes.

En se basant sur la mécanique ondulatoire de DE BROGLIE et SCHRÖDINGER, l'expression pour l'énergie de la double rotation a été donnée par KRONIG, REICHE, DENNISON, MANNEBACH :

$$E_{m,r} = \frac{h^2}{8\pi^2} \left[\frac{r(r+1)}{K_0} + m^2 \left(\frac{1}{J_0} - \frac{1}{K_0} \right) \right].$$

Nous avons montré que la rotation quantifiée autour d'un axe est exprimée par trois suites de raies fines qui correspondent aux branches paraboliques R, P, Q. Une rotation quantifiée autour de deux axes donnera deux systèmes de suites de raies fines, chacune formée de trois branches. Le seul spectre de ce type ayant été traité dans la littérature est le spectre d'absorption de la vapeur d'aldéhyde formique, dont une analyse plus profonde est donnée dans ce qui suit. On a trouvé dans le spectre ultraviolet d'absorption de NO_2 , un deuxième exemple de cette double rotation. L'analyse de ce spectre sera donnée par V. HENRI et L. HARRIS.

PREMIÈRE PARTIE

SPECTRES D'ABSORPTION DES CORPS A L'ÉTAT DE VAPEUR

Méthode employée. — Les spectres d'absorption étaient faits au moyen de deux spectrographes en quartz de Hilger. Le plus petit donne un spectre d'une longueur de 162 millimètres entre λ 5 700 et 2 200 Å.

Les photographies faites au moyen de cet instrument sont bonnes pour avoir un aspect général et elles sont parfaites pour des substances qui ne donnent pas des bandes étroites ou des têtes de bandes fines.

L'étude de la structure fine ainsi que l'étude plus exacte des bandes était faite en utilisant un instrument plus grand (E_1 , système Littrow).

Cet instrument donne une dispersion excellente, la longueur du spectre étant entre λ 8 000 et 2 000 Å, égale à 750 millimètres, et entre λ 3 200 et 2 200 Å 270 millimètres. On peut mesurer avec exactitude $1/50$ Å.

A la température ordinaire, les corps étaient photographiés dans un tube de verre de 100 centimètres ayant des fenêtres de quartz fixées avec la picéine. La figure suivante montre la construction du tube.

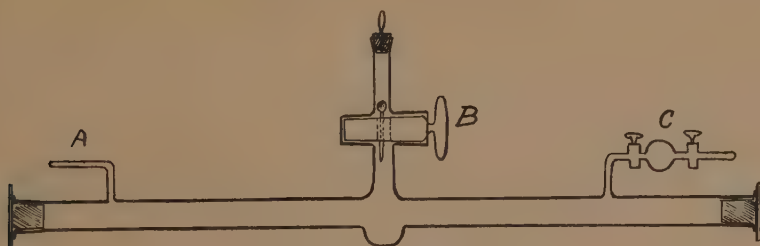


Fig. 1. — Tube d'absorption.

Où bien les substances étaient introduites dans le tube à l'état de vapeur par C ; où bien une petite ampoule en verre mince contenant une quantité pesée de l'aldéhyde était placée dans le robinet B, le tube était ensuite bien évacué au moyen de

trois pompes à mercure de Langmuir et l'ampoule cassée en tournant le robinet ; le volume étant égal à 450 centimètres cubes on connaît la concentration.

Pour les expériences faites à température élevée, un tube en quartz à chauffage électrique muni d'un manchon d'huile servait comme tube d'absorption.

La construction du tube et son dessin se trouvent dans un travail de V. HENRI et H. LASZLO ⁽²⁴⁾.

Pour obtenir de la lumière continue dans l'ultraviolet, on se servait d'étincelles de haute fréquence entre des électrodes d'aluminium ou de cuivre sous de l'eau distillée (d'après V. HENRI) ⁽¹⁸⁾.

Le spectre de lignes d'une étincelle de fer condensée avec self servait de comparaison. Les plaques étaient mesurées au moyen d'un microscope de Zeiss, muni d'un tambour de mesure.

Des agrandissements jusqu'à 10 fois des plaques originales rendaient grand service pour les mesures comme comparaison et orientation.

Les longueurs d'ondes ont été calculées en unités Å internationales, et les nombres d'onde exprimés en cm^{-1} ramenés au vide à l'aide des tables de Fowler. Dans la dernière partie du travail, les longueurs d'ondes mesurées sont transformées en nombre d'onde par rapport au vide directement à l'aide des tables de KATSER ⁽²⁴⁾.

Les plaques employées étaient les Σ de LUMIÈRE, développées au métol-hydroquinone.

I

ALDÉHYDE FORMIQUE

1. Purification de l'aldéhyde formique. — Nous avons préparé l'aldéhyde formique par dépolymérisation du polyoxyméthylène de Kahlbaum. On a employé pour la purification la méthode donnée de HARRIES ⁽¹⁰⁾ un peu modifiée.

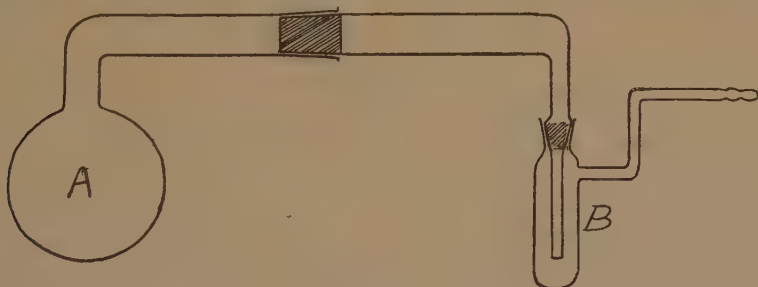


Fig. 2.

Dans des expériences préliminaires on a vu que le produit polymère faiblement échauffé dans le vide abandonne de l'eau. Nous avons mis l'aldéhyde paraformique dans le ballon A et, après avoir évacué l'appareil, le ballon était faiblement échauffé. Une partie considérable d'eau se condense dans la partie la plus haute du ballon. On fait sortir cette eau de l'appareil en évacuant continuellement. Ce processus était répété jusqu'à ce que l'on ne puisse plus voir d'eau. Il restait après dépolymérisation et évacuation à peu près la moitié de la substance. La cuvette d'absorption B était ensuite refroidie dans l'éther + CO_2 , tout le système bien évacué, l'aldéhyde formique était recueilli dans B. Après avoir enlevé le mélange réfrigérant, la substance se polymérisait très vite et le produit ainsi obtenu est le trioxyméthylène qui fut employé pour remplir de vapeur d'aldéhyde le tube d'absorption.

2. Méthode employée pour obtenir le spectre. — Il n'est pas possible de conserver l'aldéhyde formique sous la forme monomoléculaire à l'état de vapeur ; il est aussi impossible de le doser exactement en mesurant la pression, parce que les mesures dépendent toujours d'un mélange polymérisé plus ou moins profondément. C'est pourquoi la méthode suivante a été employée pour préparer la vapeur

d'aldéhyde formique. Dans le tube A du tube d'absorption était placée (fig. 1) une quantité exactement pesée de trioxyméthylène (il s'agit des quantités de 2-30 milligrammes).

Le tube ayant été bien évacué, on dépolymérisait la substance en l'échauffant faiblement. Il faut dépolymériser très prudemment, sinon la substance polymère sera entraînée avec la vapeur dans le tube d'absorption. On observe que la vapeur d'aldéhyde formique est relativement stable quand le tube a été bien évacué d'avance.

On n'a pu observer une polymérisation pendant ou après l'illumination que pour des quantités de substance plus grandes que 20 milligrammes (le volume du tube 455 cm³).

A la question, si l'on a de l'aldéhyde formique monomoléculaire pure, on doit répondre qu'il s'agit plus probablement d'un équilibre entre les formes monomères et polymères à l'état de vapeur.

Mais le spectre obtenu doit être sans doute produit par l'aldéhyde formique monomoléculaire. Les formes polymères absorbent dans l'extrême ultraviolet et leur absorption est continue et très faible, en comparaison avec celle de l'aldéhyde formique monomoléculaire. Ce fait résulte de l'étude du spectre de la solution hexanique et aussi de la bonne concordance du spectre d'aldéhyde formique avec les spectres des autres aldéhydes aliphatiques.

3. Aspect général du spectre d'absorption de l'aldéhyde formique. — On obtient pour une concentration de 4 milligrammes d'aldéhyde formique par litre, sous une épaisseur de 100 centimètres un spectre d'absorption formé de 10-15 bandes faibles distribuées entre $\lambda = 3\,550\text{ Å}$ et $2\,800\text{ Å}$; la concentration croissant, les bandes deviennent plus fortes, s'élargissent et des bandes nouvelles apparaissent. Ainsi pour une concentration de 60 milligrammes par litre on trouve 35 bandes distribuées entre $\lambda = 3\,700\text{ Å}$ et $2\,500\text{ Å}$.

Une concentration plus grande fait que les bandes se superposent, l'absorption devenant si forte que la structure fine disparaît pour les bandes les plus intenses. Le maximum d'absorption se trouve pour la bande F ayant sa ligne la plus intense à $\lambda = 2\,935,0\text{ Å}$. Pour l'aldéhyde formique le maximum concorde donc bien avec les maxima trouvés pour l'aldéhyde acétique ($\lambda = 2\,940$) et l'aldéhyde propionique ($\lambda = 2\,900\text{ Å}$).

Dans la figure 3 nous donnons une reproduction d'une plaque originale.

On voit que la structure des bandes aussi bien que leur intensité se répète d'une façon périodique. Cette périodicité est spécialement distincte dans la région du spectre vers le visible et elle permet la classification suivante des bandes :

A
B'''B'B
C'''C''C'C
D'''D''D'D
E'''E''E'E
F'''F''F'F
G'''G''G'G
H'''H''H'H

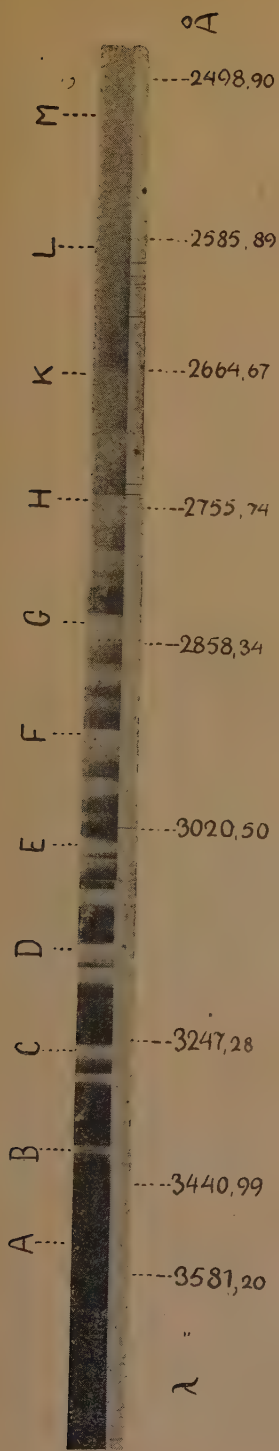


Fig. 3. — Spectre d'absorption de l'aldéhyde formique.

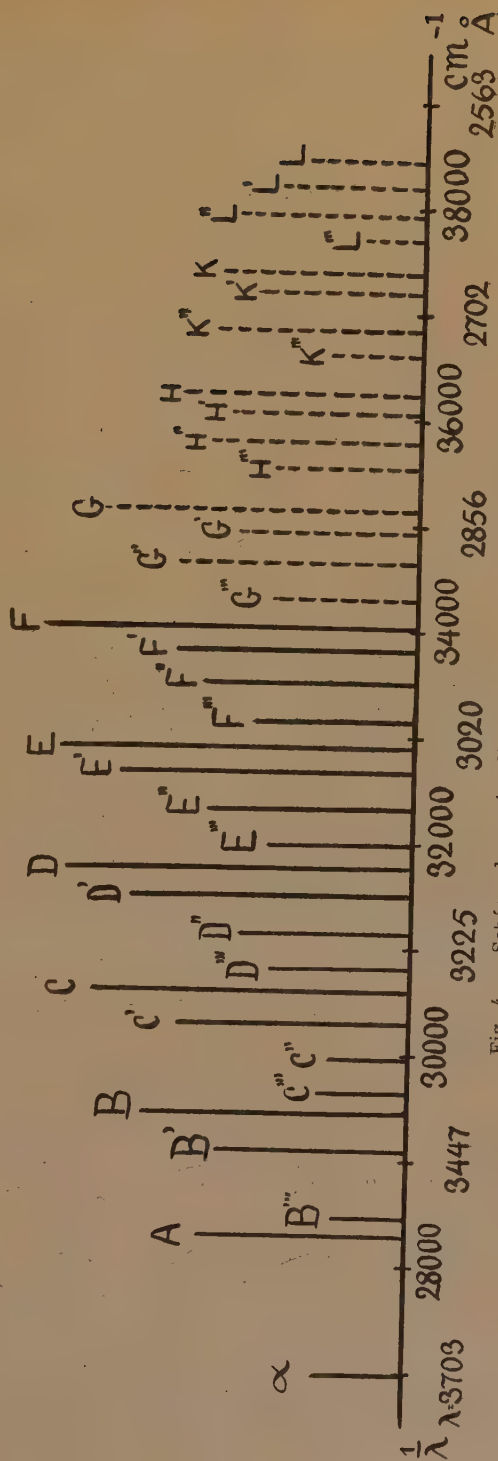


Fig. 4. — Schéma du spectre d'absorption de l'aldéhyde formique.

Il faut encore ajouter les groupes de bandes K-L-M-, probablement aussi N.

Les bandes A B C D E F G H sont les plus intenses, les bandes B' C' sont moins intenses et les bandes B''' C''' sont les plus faibles.

La figure 4 donne la distribution des bandes, les nombres d'ondes $\frac{1}{\lambda}$ sont portés en abscisse en cm^{-1} .

Le spectre se divise ainsi en 10-12 groupes, chacun d'une largeur de 130-150 Å.

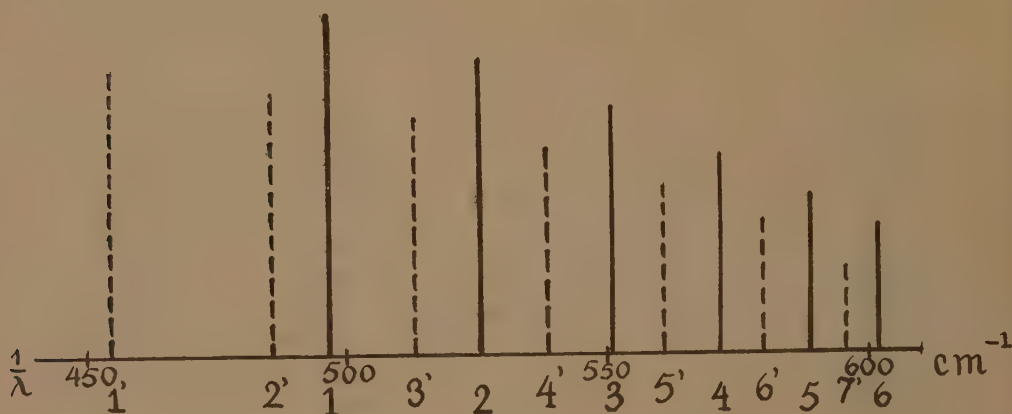


Fig. 5.

Les bandes présentent une structure compliquée, chaque bande est formée d'un grand nombre de raies fines particulièrement très nettes pour les bandes des groupes A — F.

Les figures 6 et 7 qui sont des agrandissements des bandes B et E montrent clairement la structure fine correspondant à la rotation de la molécule.

4. Analyse de la structure fine des bandes. — Chaque bande est formée d'un grand nombre de raies fines; pour certaines bandes nous avons mesuré plus de 100 lignes distribuées sur 300 cm^{-1} , c'est-à-dire 30 Å. Ces bandes sont plus intenses vers le milieu de la bande et s'affaiblissent vers l'ultraviolet, aussi bien que vers le visible. En examinant une seule bande on trouve que la structure est très compliquée surtout au milieu de la bande et vers le visible; vers l'ultraviolet la distribution des lignes aussi bien que leur intensité montrent une grande régularité. Cette régularité a été la base de l'analyse.

On trouve dans cette partie de chaque bande une suite de 15-16 lignes distinctes présentant une intensité s'affaiblissant régulièrement vers l'ultraviolet, la distance entre les lignes diminuant successivement. L'intensité sépare ces lignes en deux suites de raies qui s'imbriquent alternativement comme le montre la figure suivante. Dans cette figure une série de lignes est désignée par 1-2-3-4-5-6 et l'autre 1'-2'-3' ... 7'.

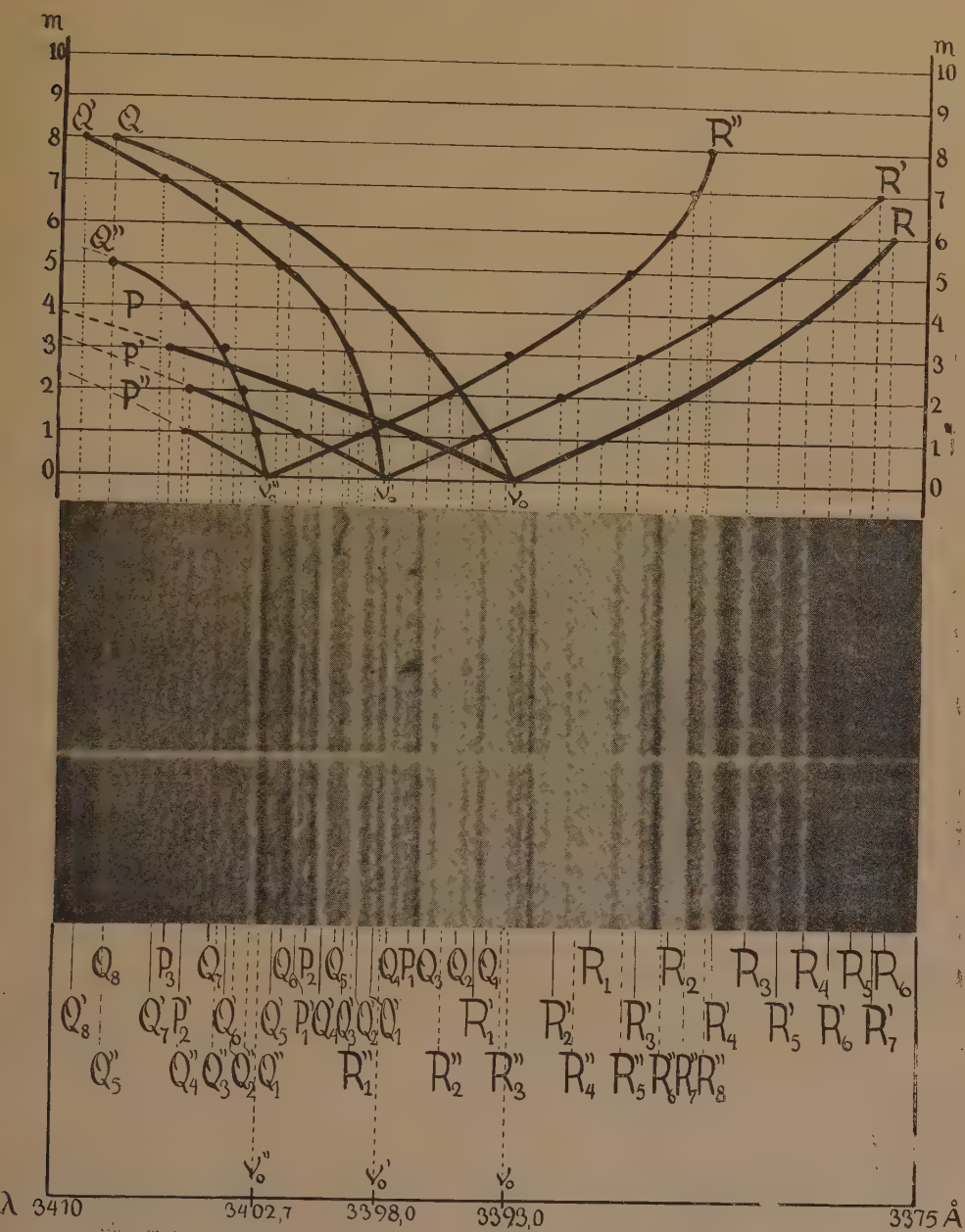


Fig. 6.

Agrandissement de la bande B.
Classification des lignes d'absorption.

Cette distribution des lignes dans chaque série fait penser immédiatement à une branche positive (branche R); nous avons donc pour chaque bande au moins deux branches R.

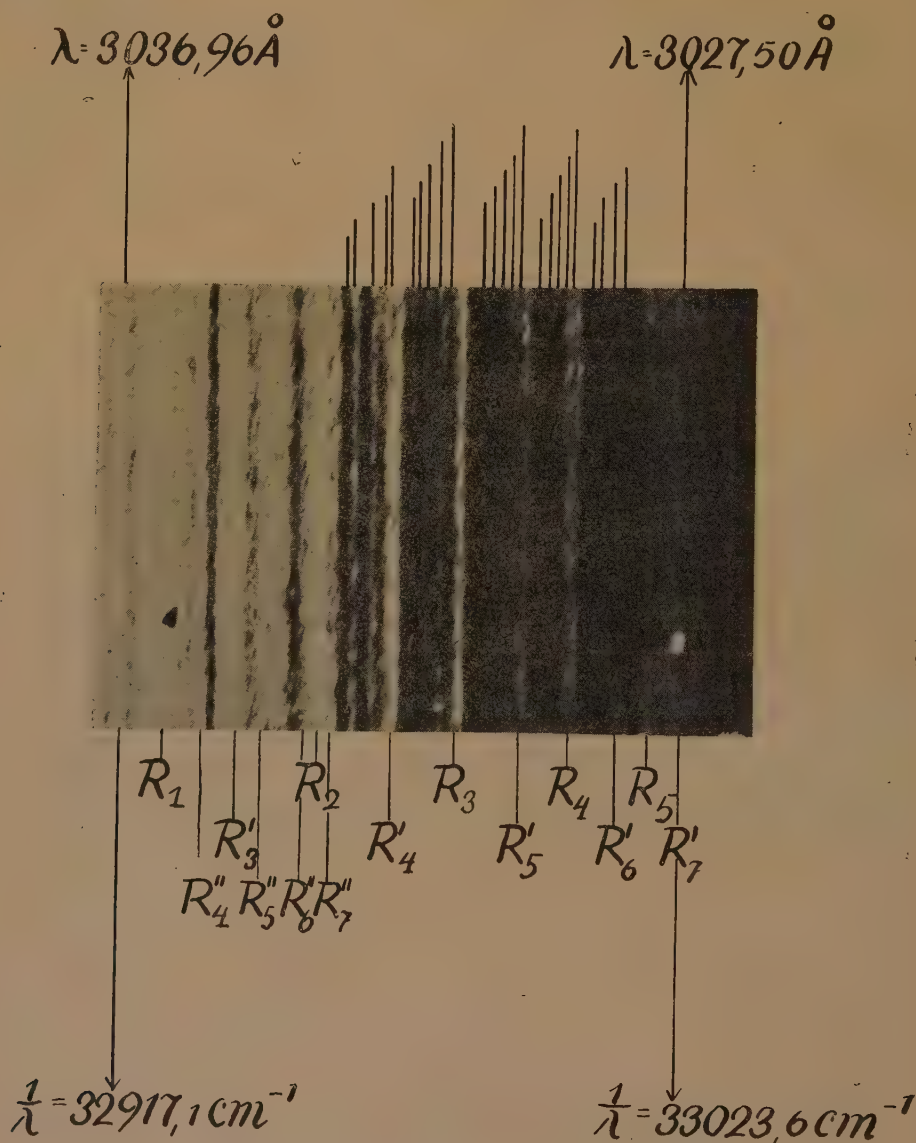


Fig. 7. — Agrandissement d'une partie de la bande E.

Un examen plus profond d'une seule bande montre, outre ces lignes plus intenses, un nombre de lignes plus faibles accumulées près de chacune des lignes 1, 2, 3, et 1', 2', 3' Entre les lignes plus fortes nous avons pu mesurer 4-5 lignes plus faibles très rapprochées.

La figure 6 montre la position des lignes de la bande B. Dans la figure les deux séries de lignes plus fortes (branche R et R') sont marquées et on voit entre les lignes R(4), R(5), R(3), R'(4), R(2) les lignes faibles de la deuxième sorte.

La figure 7 est un agrandissement d'une partie de la bande E, montrant plus nettement cette double structure fine.

Nous avons interprété cette structure double en attribuant à la molécule de l'aldéhyde formique une rotation autour de deux axes différents. On peut admettre une première rotation autour d'un axe qui passe par les atomes de carbone et d'oxygène ; et une autre rotation autour d'un axe perpendiculaire. Nous avons donc à employer pour l'analyse de cette structure très complexe la théorie de la quantification des mouvements de rotation d'un cône symétrique.

5. Quantification de la rotation de la molécule de l'aldéhyde formique. — La molécule HCHO appartient au type de molécules en Y telles que le phosgène et le thiophosgène.

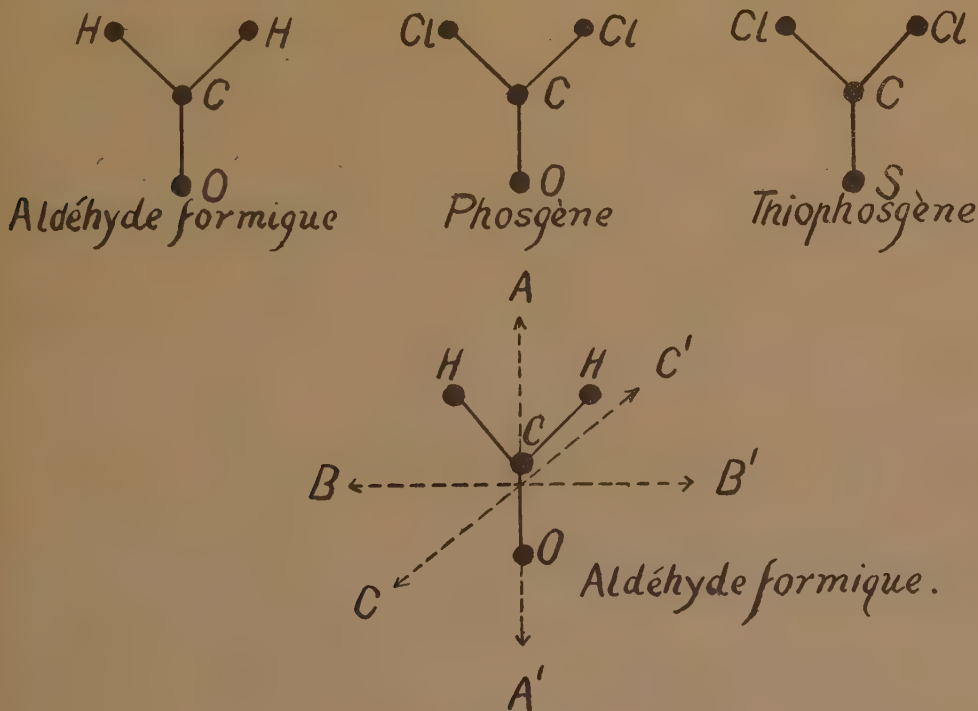


Fig. 8. — Les molécules en Y.

Ces molécules ont trois moments d'inertie inégaux : J, autour de l'axe de symétrie AA' , K, autour de l'axe BB' et L autour du troisième axe CC' . La molécule étant plane, on doit avoir $L = K + J$. Dans l'aldéhyde formique la masse des atomes d'hydrogène est très petite par rapport de celle de l'oxygène. Le moment

d'inertie J est donc beaucoup plus petit que les deux autres moments d'inertie K et L . Nous pouvons donc admettre que la molécule possède seulement deux moments d'inertie inégaux J et K .

Pour le phosgène aussi bien que pour le thiophosgène on ne peut pas employer cette simplification. On a pour ces molécules trois moments d'inertie différents.

L'énergie de la rotation pour une molécule symétrique dépend de deux nombres de quanta r et m . Dans le cas, où il y a rotation sans oscillation, l'énergie de la molécule normale s'exprime par :

$$E_{r,m}^0 = \frac{\hbar^2}{8\pi^2} \left[\frac{r(r+1)}{K_0} + m^2 \left(\frac{1}{J_0} - \frac{1}{K_0} \right) \right].$$

Dans l'état activé l'énergie de la rotation est égale à :

$$E_{r',m'}^0 = \frac{\hbar^2}{8\pi^2} \left[\frac{r'(r'+1)}{K'} + m'^2 \left(\frac{1}{J'} - \frac{1}{K'} \right) \right].$$

On peut distinguer deux systèmes de lignes de rotation. Pour un système r reste constant, seulement m varie. Pour l'autre système m reste constant et r varie. Supposons que dans le premier cas le moment d'inertie K ne change pas et que dans le deuxième cas J' reste égal à J_0 nous obtenons les suites paraboliques :

1° en posant r et K_0 constants :

$$R(m) : m - \frac{1}{2} \rightarrow m + \frac{1}{2}; \quad \nu = \nu_0 + (B_0 + B') \cdot m + Cm^2$$

$$P(m) : m + \frac{1}{2} \rightarrow m - \frac{1}{2}; \quad \nu = \nu_0 - (B_0 + B') \cdot m + Cm^2$$

$$Q(m) : m + \frac{1}{2} \rightarrow m + \frac{1}{2}; \quad \nu = \nu_0 + C \cdot m + Cm^2$$

où

$$B_0 = \frac{h}{8\pi^2 c} \left(\frac{1}{J_0} - \frac{1}{K_0} \right), \quad B' = \frac{h}{8\pi^2 c} \left(\frac{1}{J'} - \frac{1}{K_0} \right)$$

$$C = B' - B_0 = \frac{h}{8\pi^2 c} \left(\frac{1}{J'} - \frac{1}{J_0} \right) \quad \text{et} \quad c = 3 \cdot 10^{10}$$

2° m et J_0 restent constants :

$$R(r) \nu = \nu_0 + (\beta_0 + \beta') \cdot r + \sigma r^2$$

$$P(r) \nu = \nu_0 - (\beta_0 + \beta') \cdot r + \sigma r^2$$

$$Q(r) \nu = \nu_0 + \sigma \cdot r + \sigma \cdot r^2$$

où

$$\beta_0 = \frac{h}{8\pi^2 c} \cdot \frac{1}{K_0}, \quad \beta' = \frac{h}{8\pi^2 c} \cdot \frac{1}{K'}, \quad \sigma = \beta' - \beta_0$$

$\frac{h}{8\pi^2 c}$ a la valeur $27,7 \cdot 10^{-40}$.

L'hypothèse que K dans le premier cas et J dans le deuxième cas ne varient pas, n'est pas absolument correcte. Pour un calcul plus exact on doit prendre en considération les changements de K et J . Mais, dans le premier système K étant

beaucoup plus grand que J, le changement de K n'est pas important; et de même pour le deuxième système : les lignes étant très rapprochées, les mesures ne sont pas assez exactes pour qu'on puisse considérer les changements de J.

Ces formules montrent qu'à partir de chaque raie des suites $R(m)$, $P(m)$, $Q(m)$ doivent partir des suites de raies très rapprochées qui correspondent aux $R(r)$, $P(r)$, $Q(r)$.

Nous interprétons donc le spectre de rotation de l'aldéhyde formique de façon que les lignes les plus intenses que nous avons désignées par 1, 2, 3,, 1', 2', 3' correspondent à la rotation autour de l'axe ayant le petit moment d'inertie J. Les lignes très rapprochées correspondent à la rotation autour d'un axe perpendiculaire avec le moment K.

6. Structure fine des bandes. — En supposant que dans chaque bande les lignes fortes du côté des ondes courtes appartiennent à deux branches $R(m)$, $R'(m)$, nous pouvons calculer la position des deux origines ν_0 et ν_0' ainsi que les coefficients $(B_0 + B_0')$ et C. Nous trouvons ainsi pour la bande B :

$$\begin{array}{ll} \nu_0 = 29'464 \text{ cm}^{-1} & \nu_0' = 29'421 \text{ cm}^{-1} \\ B_0 + B_0' = 35,0 & B_1 + B_1' = 35,5 \\ C_0 = -2,0 & C_1 = -1,5 \end{array}$$

En employant ces valeurs nous calculons les raies suivantes : $6R(m)$, $7R'(m)$, $4P(m)$, $3P'(m)$, $9Q(m)$ et $9Q'(m)$. La concordance entre ces 38 raies ainsi calculées et la position des lignes intenses de la bande est très bonne. Cependant nous avons mesuré exactement dans la bande B 89 lignes. En outre il y a encore des lignes faibles et très rapprochées qui sont difficiles à mesurer. On peut donc supposer l'existence d'un troisième système de branches paraboliques. On arrive en effet à classer encore 17 lignes intenses qui correspondent aux branches $R''(m)$, $P''(m)$, $Q''(m)$. Nous avons ainsi pour la bande B encore une troisième origine :

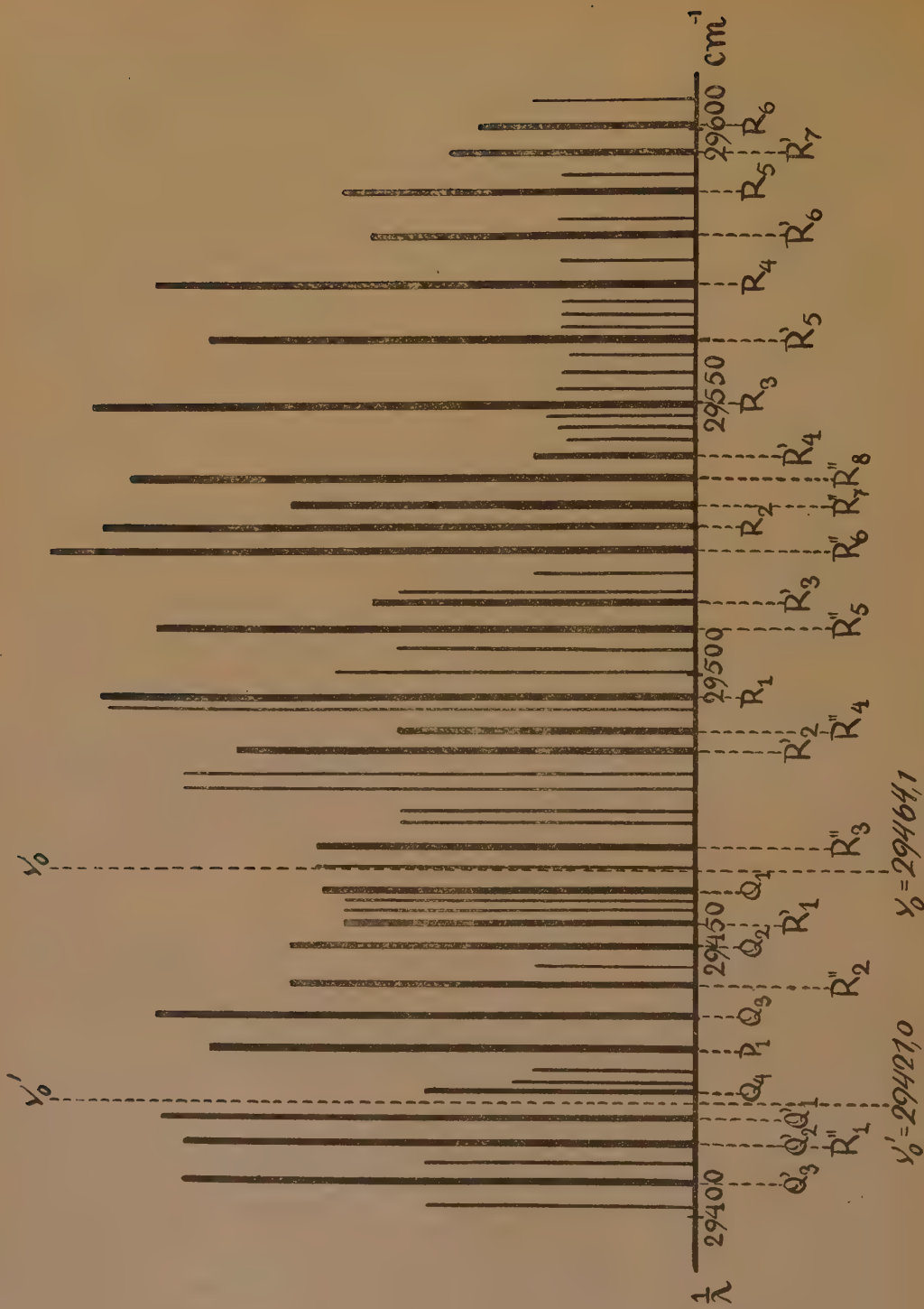
$$\begin{array}{l} \nu_0'' = 29'380 \text{ cm}^{-1} \\ B_2 + B_2' = 35,5 \\ C_2 = -2,0. \end{array}$$

Les lignes calculées ainsi sont $8R''(m)$, $2P''(m)$ et $7Q''(m)$. Maintenant à de rares exceptions toutes les lignes intenses sont classées. Sur les figures 9 et 10 nous donnons au-dessous des lignes mesurées leur classification suivant les branches $R(m)$, $P(m)$, $Q(m)$, $R'(m)$, $P'(m)$, $Q'(m)$, $R''(m)$, $P''(m)$, $Q''(m)$. On voit que les spectres observés se laissent bien représenter par le système de lignes calculées. *Le spectre de rotation est donc formé de triplets.*

Nous avons employé la même méthode pour calculer les origines et les constantes de rotation pour toutes les bandes ayant une structure fine, c'est-à-dire pour les bandes A, B'', B', B, C'', C', C, D'', D'', D', D, E'', E'', E', E, F'', F'', F', F. Les mesures aussi bien que les calculs pour ces bandes se trouvent dans les tableaux suivants.

L'analyse de la bande α est donnée séparément à la page 67.

Les bandes des groupes G, H, K et L montrent que la structure fine devient progressivement floue. Les mesures pour ces bandes sont données dans le chapitre sur « la prédissociation de la molécule ».



BANDE A

$$\begin{aligned}
 \nu_0 &= 28\,278,2 \text{ cm}^{-1} & B_0 + B' &= 36; & C_0 &= 1,9 & \nu_0' - \nu_0 &= 43,2 \text{ cm}^{-1} \\
 \nu_0' &= 28\,235,9 & B_1 + B_1' &= 36,5; & C_1 &= 1,4 & & \\
 \nu_0'' &= 28\,194,0 & B_2 + B_2' &= 36,5; & C_2 &= 1,9 & \nu_0'' - \nu_0' &= 41,0
 \end{aligned}$$

N°	λ air	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc.	Inten- sité	Etats de rotation	Observations
1	3517,00	28'425,2	28'425,8	8	R(6)	
2	3517,82	28'418,6	28'421,9	11	R'(7)	
3	3518,80	28'410,7	28'410,7	20	R(5)	
4	3519,86	28'402,1	28'403,6	16	R'(6)	
5	3521,09	28'392,2	28'391,9	22	R(4)	
6	3522,44	28'381,3	28'382,5	24	R'(5)	
7	3523,99	28'368,8	28'369,1	40	R(3)	
8	3524,77	28'362,6	28'361,2	10	R''(8)	
9	3525,30	28'358,3	28'358,6	21	R(4)	
10	3525,75	28'354,7	28'353,9	20	R''(7)	
11	3526,82	28'346,1	28'342,8	30	R''(6)	
12	3527,49	28'340,7	28'342,6	30	R(2)	
13	3528,15	28'335,4		20		
14	3528,61	28'331,7	28'331,9	19	R'(3)	
15	3529,23	28'326,7	28'327,7	33	R''(5)	
16	3529,52	28'324,4		25		
17	3529,85	28'321,8		3		
18	3530,70	28'314,9	28'312,3	50	R(1)	Bord vers l'ultra-violet; largeur de la ligne 0,7 Å
19	3531,61	28'307,6	28'308,8	35	R''(4)	
20	3532,02	28'304,4		9		
21	3532,43	28'301,1	28'302,4	19	R'(2)	
22	3532,68	28'299,1		16		
23	3533,01	28'296,4		15		
24	3533,38	28'293,5		14		
25	3533,75	28'290,5		12		
26	3534,37	28'285,5	28'285,9	37	R''(3)	
27	3535,07	28'279,9		29		
28	3535,65	28'275,3	28'274,4	26	Q(1)	
29	3536,19	28'271,0	28'270,1	26	R'(1)	
30	3536,85	28'265,7	28'266,8	25	Q(2)	
31	3537,26	28'262,4		19		
32	3537,76	28'258,4	28'259,2	24	R''(2)	
33	3538,34	28'253,8	28'255,4	27	Q(3)	
34	3538,59	28'251,8		27		
35	3539,25	28'246,5		33		
36	3539,54	28'244,2		33		
37	3540,08	28'239,9	28'240,2	22	Q(4) [P(1)]	
38	3540,62	28'235,6		20		
39	3541,08	28'231,9	28'232,2	19	Q'(1)	Contour estompé
40	3541,66	28'227,3	28'226,6	25	[R''(1)] Q'(2)	
41	3542,07	28'224,0		24		
42	3542,36	28'221,7	28'221,2	23	Q(5)	Lignes fines
43	3542,82	28'218,1	28'218,2	19	Q'(3)	
44	3543,11	28'215,8		19		
45	3543,86	28'209,8		26		
46	3544,06	28'208,2	28'207,0	26	Q'(4)	Milieu de ligne floue
47	3544,64	28'203,6		20		
48	3545,10	28'199,9	28'198,4	26	Q(6) [P(2)]	Ligne fine
49	3545,56	28'196,3	28'197,1	15	P'(1)	
50	3546,10	28'192,0	28'193,0	26	Q'(5) [Q''(1)]	Milieu de ligne dégradée
51	3547,01	28'184,7	28'182,3	25	Q''(2)	
52	3547,84	28'178,1	28'176,2	26	Q'(6)	
53	3548,30	28'174,5	28'170,6	12	Q''(3)	

BANDE A (suite)

Nos	λ air	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc.	Inten- sité	Etats de rotation	Observations
54	3548,84	28'170,2	28'171,8	27	Q(7)	Lignes fusionnées.
55	3549,42	28'165,6		26		
56	3549,92	28'161,6		11		
57	3550,34	28'158,3	28'156,6	25	Q'(7) [P'(2)]	Lignes floues, fusionnées.
58	3550,84	28'154,3	28'155,0	10	Q''(4) [P(3)]	
			155,6		P''(1)	
59	3551,26	28'151,0		23		Milieu de lignes élargies.
60	3551,59	28'148,4		24		
61	3552,25	28'143,2	28'143,8	22	Q(8)	
62	3552,91	28'137,9	28'135,5	22	Q''(5)	Milieu de lignes floues.
63	3553,49	28'133,3	28'134,2	15	Q'(8)	
64	3554,11	28'128,4		22		
65	3554,66	28'124,1		8		Lignes floues.
66	3555,33	28'118,8	(28'112,1)	21	Q''(6)	
67	3556,47	28'109,8	28'109,0	20	[Q(9)] Q'(9)	
68	3557,36	28'102,7	28'103,8	21		Lignes floues.
69	3557,99	28'097,8		14		
70	3558,66	28'092,5		13		
71	3559,42	28'086,5	28'084,8	21	Q''(7)	
72	3560,47	28'078,2	28'081,0	20	Q'(10)	
73	3561,36	28'071,2	28'069,2	8	Q(10)	
74	3562,28	28'063,9	28'066,6	10	P'(4) [Q''(8)]	
75	3564,13	28'049,4	28'050,7	18	P(5) [Q'(11)]	
76	3565,18	28'041,1		16		
77	3566,44	28'031,2	28'027,2	17	Q(11)	
78	3567,54	28'022,6	28'018,5	11	Q''(9)	

BANDE B''

$$\nu_0 = 28\,461,1 \text{ cm}^{-1}; \quad \nu_0' = 28\,418,0 \text{ cm}^{-1} \quad \nu_0' - \nu_0 = 43,1 \text{ cm}^{-1} \quad B_0 + B_0' = 35 \\ C_0 = 2,0$$

Nos	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc.	Inten- sité	Etats de rotation	Observations
1	3508,50	28'494,1	28'494,1	15	R(1)	
2	3506,41	28'511,1	28'511,0	8	R'(3)	
3	3504,92	28'523,1	28'523,1	12	R(2)	
4	3503,35	28'536,0	28'536,0	7	R'(4)	
5	3501,90	28'547,8	28'548,1	10	R(3)	

BANDE B'

$$\begin{aligned}
 \nu_0 &= 29\,104,1 \text{ cm}^{-1} & B_0 + B'_0 &= 35 & ; & C_0 &= 1,9 & \nu'_0 - \nu_0 &= 43,2 \text{ cm}^{-1} \\
 \nu'_0 &= 29\,060,9 & B_1 + B'_1 &= 35,5 & ; & C_1 &= 1,4 \\
 \nu''_0 &= 29\,019,9 & B_2 + B'_2 &= 35,5 & ; & C_2 &= 1,9 & \nu''_0 - \nu'_0 &= 41,0
 \end{aligned}$$

No ^s	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc.	Inten- sité	États de rotation	Observations
1	3418,35	29'245,5	29'245,7	12	R(6)	
2	3419,43	29'236,3	29'240,8	10	R'(7)	
3	3420,17	29'229,9	29'231,6	8	R(5)	
4	3420,84	29'224,2	29'223,5	20	R'(6)	
5	3422,18	29'212,8	29'213,7	22	R(4)	
6	3422,85	29'207,1		9		
7	3423,33	29'203,0	29'203,4	13	R'(5)	
8	3423,63	29'200,4		8		
9	3423,96	29'197,6		6		
10	3424,33	29'194,5		6		
11	3424,74	29'190,9	29'192,0	31	R(3)	
12	3425,11	29'187,8		30		
13	3426,08	29'179,5	29'180,5	25	R'(4)	
14	3426,64	29'174,8		9		
15	3427,27	29'169,4	29'170,6	29	R''(7)	
16	3427,60	29'166,6	29'166,5	10	R(2)	
17	3427,90	29'164,1		26		
18	3428,49	29'159,0	29'160,9	10	R''(6)	
19	3428,90	29'155,5	29'154,8	9	R'(3)	
20	3429,34	29'151,8		25		
21	3429,79	29'148,0	29'147,5	24	R''(5)	
22	3430,17	29'144,8		23		
23	3430,47	29'142,2		22		
24	3430,92	29'138,4	29'137,2	40	R(1)	
25	3431,52	29'133,3		20		
26	3431,90	29'130,1	29'129,9	13	R''(4)	
27	3432,24	29'127,2	29'126,3	20	R'(2)	
28	3432,84	29'122,1		20		
29	3433,07	29'120,1		19		
30	3433,37	29'117,6		24		
31	3433,82	29'113,8		19		
32	3434,08	29'111,6		19		
33	3434,57	29'107,4	29'108,4	23	R''(3)	
34	3435,10	29'102,9		27		
35	3435,37	29'100,6	29'100,3	28	Q(1)	
36	3436,01	29'095,2	29'095,0	18	R'(1)	
37	3436,58	29'090,4	29'092,7	19	Q(2)	
38	3437,01	29'086,8		8		
39	3437,41	29'083,4	29'082,9	26	R''(2) [Q'(3)]	
40	3438,05	29'078,0		25		
41	3438,43	29'074,7		19		
42	3438,85	29'071,2		20		
43	3439,30	29'067,4	29'066,1	25	[P(1)] Q(4)	
44	3439,90	29'062,3		10		
45	3440,20	29'059,8		9		
46	3440,53	29'057,0	29'058,1	9	Q'(1)	
47	3440,86	29'054,1	29'053,4	9	R''(1)	
48	3441,22	29'051,2	29'052,5	13	Q'(2)	
49	3441,60	29'048,0	29'047,1	13	Q(5)	
50	3442,20	29'042,9	29'044,1	8	Q'(3)	
51	3442,50	29'040,4		18		
52	3443,10	29'035,3		20		
53	3443,48	29'032,1	29'032,9	8	Q'(4)	
54	3443,97	29'028,0	29'026,9	19	P(2)	

BANDE B' (suite)

N°	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc.	Inten- sité	Etats de rotation	Observations
55	3444,39	29'024,5	29'024,3	4	[P'(1)] Q(6)	Les lignes sont distinctes, mais dégradées.
56	3444,91	29'020,1	29'018,9	7	Q'(5)	
57	3445,44	29'015,6	29'015,9	9	Q''(1)	
58	3446,31	29'007,3	29'008,9	4	Q''(2)	
59	3447,10	29'001,6	29'002,1	8	Q'(6)	Milieu de lignes floues.
60	3448,04	28'993,7	28'995,9	8	Q''(3) [Q(7)]	
61	3448,87	28'986,7	28'984,5	10	P'(2) [Q'(7)]	
62	3449,66	28'980,1	28'979,9	9	Q''(4) [P(3)]	
63	3450,34	28'974,4		4		Milieu de lignes élargies.
64	3450,76	28'970,9		5		
65	3451,29	28'966,4	28'967,3	9	Q(8)	
66	3452,20	28'958,8	28'960,1	9	[Q''(5)] Q'(8)	
67	3453,03	28'951,8		8		Milieu de lignes élargies
68	3453,90	28'944,5	28'941,8	7	[P''(2)] P'(3)	
69	3454,84	28'936,6	28'935,9	7	Q''(6) [Q'(9)]	
70	3455,37	28'932,2	28'933,1	6	P(4) Q(9)	
71	3456,24	28'924,9		5		

BANDE B

$$\begin{aligned}
 \nu_0 &= 29464,1 \text{ cm}^{-1} & B_0 + B_0' &= 35 & ; & C_0 &= 2,0 & \nu_0' - \nu_0 &= 43,1 \text{ cm}^{-1} \\
 \nu_0' &= 29421,0 & B_1 + B_1' &= 35,5 & ; & C_1 &= 1,5 \\
 \nu_0'' &= 29380,0 & B_2 + B_2' &= 35,5 & ; & C_2 &= 2,0 & \nu_0'' - \nu_0' &= 41,0
 \end{aligned}$$

N°	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc.	Inten- sité	Etats de rotation	Observations
1	3376,79	29'605,5		3		
2	3377,37	29'600,4	29'602,0	8	R(6)	
3	3377,88	29'595,9	29'596,0	12	R'(7)	
4	3378,35	29'591,8		5		
5	3378,71	29'588,6	29'589,0	25	R(5)	
6	3379,25	29'583,9		5		
7	3379,61	29'580,8	29'580,0	20	R'(6)	
8	3380,08	29'576,6		5		
9	3380,70	29'571,2	29'572,0	35	R(4)	
10	3381,82	29'561,4	29'561,0	30	R'(5)	
11	3382,07	29'559,2		4		
12	3382,43	29'556,1		5		
13	3382,79	29'552,9		6		Lignes floues.
14	3383,19	29'549,5	29'551,0	45	R(3)	
15	3383,37	29'547,9		5		
16	3383,62	29'545,7		4		
17	3383,87	29'543,5		3		Ligne estompée.
18	3384,23	29'540,4	29'539,0	8	R'(4)	
19	3384,70	29'536,3	29'536,0	38	R''(8)	
20	3385,24	29'531,6	29'530,5	26	R''(7)	
21	3385,75	29'527,1	29'526,0	42	R(2)	Les lignes sont fusionnées.
22	3386,29	29'522,4	29'521,0	50	R'(6)	
23	3386,69	29'518,9		6		
24	3387,12	29'515,2		18		
25	3387,30	29'513,6	29'514,0	20	R'(3)	Lignes floues
26	3387,81	29'509,2	29'507,5	35	R''(5)	
27	3388,32	29'504,7		18		
28	3388,79	29'500,6		26		

BANDE B (suite)

Nos	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calo.	Inten- sité	Etats de rotation	Observations
29	3389,83	29'495,9	29'946,9	43	R(1)	Lignes fusionnées.
30	3389,58	29'493,7		42		
31	3390,09	29'489,3	29'490,0	18	R''(4)	
32	3390,38	29'486,8	29'486,0	30	R'(2)	
33	3390,92	29'482,1		32		Lignes fines.
34	3391,25	29'479,2		32		
35	3391,76	29'474,8		18		
36	3391,98	29'472,9		18		
37	3392,52	29'468,2	29'468,5	28	R''(3)	Lignes estompées.
38	3392,92	29'464,7		28		
39	3393,39	29'460,6	29460',0	26	Q'(1)	
40	3393,61	29'458,7		24		
41	3393,86	29'456,6		22		Lignes floues.
42	3394,11	29'454,4	29'455,0	24	R'(1)	
43	3394,65	29'449,7	29'452,0	29	Q(2)	
44	3395,05	29'446,2	29'447,0	29	R''(2)	
45	3395,45	29'442,8	29'442,6	7		Lignes floues.
46	3396,06	29'437,5	29'440,0	40	Q(3)	
47	3396,71	29'431,8	29'429,0	35	P(1)	
48	3397,29	29'426,8		8		
49	3397,54	29'424,6	29'424,6	9	Q(4)	Lignes floues.
50	3397,79	29'422,5		10		
51	3398,30	29'418,1	29'418,0	34	Q'(1)	
52	3398,84	29'413,4	29'413,4	33	R''(1) [Q'(2)]	
53	3399,27	29'409,7		9		Lignes floues.
54	3399,67	29'406,2	29'404,0	32	Q(5)	
55	3400,14	29'402,2	29'403,0	15	Q'(3)	
56	3400,54	29'398,7		15		
57	3401,12	29'393,7	29'391,0	36	Q'(4)	Lignes floues.
58	3401,77	29'388,1	29'386,0	15	P(2)	
59	3402,20	29'384,3	29'384,0	21	P'(1)	
60	3402,71	29'379,9	29'380,0	14	Q(6)	
61	3403,07	29'376,8	29'376,0	20	Q''(1) Q'(5)	Lignes floues.
62	3403,36	29'374,3		18		
63	3403,94	29'369,3	29'368,0	26	Q''(2)	
64	3404,66	29'363,1		14		
65	3405,02	29'360,0	29'358,0	22	Q'(6)	Lignes floues.
66	3405,38	29'356,9	29'356,0	14	Q''(3)	
67	3405,81	29'353,2	29'352,0	24	Q(7)	
68	3406,17	29'350,1		12		
69	3406,46	29'347,6		12		Lignes floues.
70	3406,89	29'343,9	29'344,0	15	P'(2) [P''(1)]	
71	3407,22	29'341,1	29'341,0	16	[Q''(4)] P(3)	
72	3407,58	29'338,0	29'337,0	18	Q'(7)	
73	3408,12	29'333,3		19		Ligne fine.
74	3408,53	29'329,8		10		
75	3408,94	29'326,3		19		
76	3409,42	29'322,1	29'320,0	19	Q''(5) Q(8)	
77	3410,20	29'315,4	29'313,0	30	Q'(8)	Lignes indistinctes.
78	3410,83	29'310,0		11		
79	3411,09	29'307,8		10		
80	3411,54	29'303,9	29'301,0	20	P''(2) P'(3)	
81	3412,36	29'296,9	29'296,0	18	Q''(6)	Ligne fine.
82	3412,66	29'294,3		12		
83	3413,14	29'290,2	29'292,0	14	P(4)	
84	3413,70	29'285,4	29'286,0	25	Q'(9) [Q(9)]	
85	3414,52	29'278,3		14		Ligne fine.
86	3414,97	29'274,5		20		
87	3415,42	29'270,6		12		
88	3415,79	29'267,4	29'268,4	15	Q''(7)	
89	3416,46	29'261,7		18		

BANDE C''

$$\begin{aligned}
 \nu_0 &= 29631,1 \text{ cm}^{-1} & B_0 + B_0' &= 34, & C_0 &= 1,85 & \nu_0' - \nu_0 &= 42,1 \text{ cm}^{-1} \\
 \nu_0' &= 29588,0 & B_1 + B_1' &= 34,5; & C_1 &= 1,35 \\
 \nu_0'' &= 29547,0 & B_2 + B_2' &= 34,5; & C_2 &= 2,0 & \nu_0'' - \nu_0' &= 41,0
 \end{aligned}$$

No ^s	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc.	Inten- sité	Etats de rotation	Observations
1	3359,75	29'755,6	29'754,7	10	R(5)	
2	3360,85	29'745,9	29'746,4	8	R'(6)	
3	3361,78	29'737,6	29'737,5	15	R(4)	
4	3363,02	29'726,7	29'726,7	12	R'(5)	
5	3364,05	29'717,6	29'716,4	17	B(3)	
6	3364,46	29'714,0		4		
7	3365,49	29'704,9	29'704,4	14	R'(4)	
8	3366,87	29'692,7	29'691,7	20	R(2)	
9	3367,46	29'687,5	29'688,9	8	R''(6)	
10	3367,87	29'683,9		5		
11	3368,42	29'679,0	29'679,3	16	R(3)	
12	3368,87	29'675,1	29'674,7	10	R''(5)	
13	3370,25	29'662,9	29'663,3	15	R(1)	
14	3370,63	29'659,6	29'656,9	8	R''(4)	

Ligne indistincte.

BANDE C'

$$\begin{aligned}
 \nu_0 &= 30311,4 \text{ cm}^{-1} & B_0 + B_0' &= 34, & C_0 &= 2,0 & \nu_0' - \nu_0 &= 44,1 \text{ cm}^{-1} \\
 \nu_0' &= 30267,3 & B_1 + B_1' &= 34,5; & C_1 &= 1,5 \\
 \nu_0'' &= 30226,3 & B_2 + B_2' &= 34,5; & C_2 &= 2,0 & \nu_0'' - \nu_0' &= 41,0
 \end{aligned}$$

No ^s	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc.	Inten- sité	Etats de rotation	Observations
1	3288,35	30'401,7	30'402,3	15	R'(5)	
2	3289,06	30'395,1	30'395,4	14	R(3)	
3	3289,80	30'388,3		20		
4	3290,35	30'383,2		4		
5	3290,48	30'382,0	30'381,3	5	R'(4)	
6	3290,77	30'379,3		21		
7	3291,00	30'377,2		8		
8	3291,23	30'375,1	30'374,3	19	R''(8)	
9	3291,46	30'373,0		10		
10	3291,72	30'370,5	30'371,4	30	[R''(7)] R(2)	
11	3292,11	30'366,9		14		
12	3292,37	30'364,5		12		
13	3292,89	30'359,8	30'357,5	20	R(3) [R''6]	
14	3293,51	30'354,0		21		
15	3294,19	30'347,8	30'348,8	25	R''(5)	
16	3294,68	30'343,3	30'343,4	50	R(1)	
17	3294,97	30'340,6		45		
18	3295,46	30'336,1		25		
19	3295,95	30'331,6	30'330,3	35	R(2) [R''(4)]	
20	3296,37	30'327,7		10		
21	3296,69	30'324,8		24		
22	3296,95	30'322,4		23		

Ligne élargie,
dégradée vers le rouge.

Lignes distinctes.

Lignes indistinctes.

BANDE C' (suite)

No.	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc.	Inten- sité	Etats de rotation	Observations
23	3297,44	30'317,9		8		
24	3297,70	30'315,5		18		
25	3298,22	30'310,7	30'311,8	25	R''(3)	
26	3298,64	30'306,8	30'307,4	24	Q(1)	
27	3299,06	30'303,0	30'300,3	24	R'(1)	
28	3299,38	30'300,0	30'299,4	23	Q(2)	
29	3299,67	30'297,4		16		
30	3299,90	30'295,3		15		
31	3300,32	30'291,4		14		
32	3300,61	30'288,7	30'287,4	18	[R''(2)] Q(3)	
33	3301,10	30'284,2		18		
34	3301,36	30'281,9		6		
35	3301,68	30'278,9		8		
36	3302,00	30'276,0	30'275,4	22	P(1)	
37	3302,42	30'272,1	30'271,4	20	Q(4)	
38	3302,87	30'268,0		18		
39	3303,29	30'264,2	30'264,3	14	Q'(1)	
40	3303,68	30'260,6		18		
41	3303,81	30'259,4	30'258,3	18	R''(1) Q'(2)	
42	3304,20	30'255,8		8		
43	3304,46	30'253,5		12		Lignes fines.
44	3304,72	30'251,1	30'251,4	12	Q(5)	
45	3305,11	30'247,5	30'249,3	20	Q'(3)	
46	3305,63	30'242,8		20		
47	3306,12	30'238,3	30'237,3	18	Q'(4)	
48	3306,48	30'235,0	30'235,4	18	P(2)	Ligne distincte.
49	3306,67	30'233,2	30'231,3	19	P'(1)	
50	3307,12	30'229,1		18		
51	3307,44	30'226,2	30'227,4	19	Q(6)	
52	3308,09	30'220,3	30'222,3	20	Q''(1) Q'(5)	
53	3308,54	30'216,2	30'214,3	18	Q''(2)	
54	3309,12	30'210,9		18		
55	3309,44	30'207,9		8		
56	3309,83	30'204,4	30'204,3	18	Q'(6)	
57	3310,22	30'200,8	30'202,3	16	Q''(3)	Ligne distincte.
58	3310,51	30'198,2	30'199,4	14	Q(7)	Lignes pas distinctes.
59	3310,77	30'195,8		8		
60	3310,96	30'194,1	30'192,3	12	P'(2)	
61	3311,22	30'191,7	30'191,4	16	P(3)	Ligne distincte.
62	3311,64	30'187,9	30'186,3	16	Q''(4)	Ligne pas distincte.
63	3311,87	30'185,8	30'183,3	17	Q'(7)	
64	3312,39	30'181,0		14		
65	3312,78	30'177,5		12		
66	3313,07	30'174,8		10		
67	3313,33	30'172,5		8		Lignes distinctes.
68	3313,56	30'170,4		6		
69	3313,75	30'168,6	30'167,4	18	Q(8)	
70	3314,27	30'163,9	30'166,3	10	Q''(5)	
71	3314,53	30'161,5		8		
72	3314,82	30'158,9	30'159,3	8	Q'(8)	Lignes indistinctes.
73	3315,05	30'156,8		8		
74	3315,50	30'152,7		8		
75	3315,79	30'150,1	30'150,3	10	P'(3)	
76	3316,05	30'147,7	(30'149,3)	8	P''(2)	
77	3316,41	30'144,4	30'143,4	8	P(4)	
78	3316,64	30'142,4	30'142,3	7	Q''(6)	
79	3316,96	30'139,4		7		
80	3317,15	30'137,7		7		
81	3317,38	30'135,6	30'132,3	8	Q'(9)	

BANDE C' (suite)

N ^o	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc.	Inten- sité	Etats de rotation	Observations
82	3317,96	30'130,4	30'131,4	12	Q(9)	Milieu de lignes élargies et indistinctes.
83	3318,22	30'128,0		11		
84	3318,84	30'122,4		8		
85	3319,36	30'117,7	30'114,3	8	Q''(7) P'(4)	
86	3319,91	30'112,7		8		
87	3320,49	30'107,4		7		
88	3321,20	30'101,0	30'102,3	7	Q'(10) P(5) Q(10)	
89	3322,04	30'093,4	30'091,4	8		
90	3323,01	30'084,6	30'082,3	7		
91	3323,33	30'081,7		7	Q''(8)	
92	3324,11	30'074,6		8		

BANDE C

$$\begin{aligned}
 \nu_0 &= 30630,1 \text{ cm}^{-1} & B_0 + B_0' &= 34 & ; & C_0 &= 1,85 & \nu_0' - \nu_0 &= 43,1 \text{ cm}^{-1} \\
 \nu_0' &= 30587,0 & B_1 + B_1' &= 34,5 & ; & C_1 &= 1,35 & & \\
 \nu_0'' &= 30546,0 & B_2 + B_2' &= 34,5 & ; & C_2 &= 1,85 & \nu_0'' - \nu_0' &= 41,0
 \end{aligned}$$

N ^{os}	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc.	Inten- sité	Etats de rotation	Observations	
1	3249,03	30'769,6	30'767,6	10	R(6)	Lignes estompées.	
2	3249,61	30'764,1	30'762,3	15	R'(7)		
3	3250,13	30'759,2	30'756,1	14	R(5)		
4	3250,45	30'756,1		12			
5	3250,90	30'751,9	30'753,7	25			
6	3251,48	30'746,4	30'745,4	26	R'(6)		
7	3251,74	30'743,9	30'736,5	23	R(4)		
8	3252,10	30'740,5		8			
9	3252,52	30'736,6		35			
10	3252,71	30'734,8	30'725,8	34	R'(5)	Lignes indistinctes.	
11	3253,16	30'730,5		10			
12	3253,52	30'727,1		28			
13	3253,71	30'725,3	30'715,5	10	R(3)		
14	3253,94	30'723,2		9			
15	3254,30	30'719,8		12			
16	3254,72	30'715,8	30'703,6	40	R'(4) R''(8)		
17	3255,21	30'711,2		35			
18	3255,73	30'706,3		12			
19	3256,05	30'703,2	30'699,8	36	R''(7)	Lignes fines mais indistinctes.	
20	3256,41	30'699,8	30'696,8	16			
21	3256,67	30'697,4	30'690,7	15			
22	3256,83	30'695,9		12	R(2)		
23	3257,15	30'692,9		41			
24	3257,54	30'689,2	30'686,4	42	R''(6)	Lignes fusionnées. Lignes indistinctes.	
25	3257,86	30'686,2	30'678,3	20			
26	3258,09	30'684,0		19			
27	3258,54	30'679,8	30'672,2	29	R'(3)		
28	3258,86	30'676,9		28			
29	3259,25	30'673,1		45	R''(5)	Lignes très fines. Lignes indistinctes et fusionnées.	
30	3259,48	30'670,9	45				
31	3259,93	30'666,7	20				

BANDE C (suite)

N ^o	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc.	Inten- sité	Etats de rotation	Observations
32	3260,38	30'662,5	30'662,3	50	R(1)	Ligne double fusionnée.
33	3260,70	30'659,5		50		
34	3261,09	30'655,8	30'654,4	22	R''(4)	
35	3261,58	30'651,2	30'650,6	20	R'(2)	
36	3262,00	30'647,2		35		
37	3262,39	30'643,6		50		Lignes fines.
38	3262,71	30'640,6		50		
39	3263,16	30'636,3		29		
40	3263,55	30'632,7	30'632,8	28	R''(3)	
41	3263,91	30'629,3		26		
42	3264,36	30'625,1	30'626,4	30	Q(1)	Lignes distinctes.
43	3264,52	30'623,6	30'620,1	30	R'(1)	
44	3265,04	30'618,7	30'619,0	42	Q(2)	
45	3265,49	30'614,5		32		
46	3266,07	30'609,0	30'607,9	34	R''(2)	
47	3266,20	30'607,8	30'607,6	34	Q(3)	Lignes fusionnées.
48	3266,39	30'606,1		32		
49	3266,81	30'602,1		40		
50	3267,20	30'598,5		26		
51	3267,59	30'594,8	30'594,2	28	P(1) [Q(4)]	
52	3268,04	30'590,6		28		Lignes difficiles à distinguer.
53	3268,36	30'587,6		29		
54	3268,52	30'586,1	30'585,3	28	Q'(1)	
55	3268,94	30'582,2		30		
56	3269,26	30'579,2	30'578,9	26	[R''(1)] Q'(2)	
57	3269,52	30'576,7	30'574,6	24	Q(5)	Lignes très distinctes.
58	3270,01	30'572,2		29		
59	3270,17	30'570,7	30'570,8	29	Q'(3)	
60	3270,56	30'567,0		22		
61	3270,98	30'563,1		18		
62	3271,43	30'558,9	30'560,0	32	Q'(4)	Lignes indistinctes.
63	3271,82	30'555,3	30'554,7	31	P(2)	
			551,1		P'(1)	
64	3272,27	30'551,1	30'552,4	30	Q(6)	
65	3272,50	30'548,9		29		
66	3272,95	30'544,7	30'546,5	19	Q'(5)	Lignes indistinctes.
67	3273,18	30'542,6	30'542,3	29	Q''(1)	
68	3273,37	30'540,8		26		
69	3273,69	30'537,8		25		
70	3273,92	30'535,7	30'534,9	10	Q''(2)	
71	3274,45	30'530,7	30'530,3	35	Q'(6)	Ligne double, distincte.
72	3274,94	30'526,1	30'526,5	31	Q(7)	
73	3275,04	30'525,2	30'523,8	31	Q'(3)	
74	3275,53	30'520,7		33		
75	3276,17	30'514,7	30'512,6	33	P'(2)	
76	3276,56	30'511,1	30'511,5	10	[Q'(7)] P(3)	Ligne élargie. Ligne fine.
77	3276,95	30'507,4	30'509,0	15	P''(1) Q''(4)	
78	3277,14	30'505,7		29		
79	3277,46	30'502,7		15		
80	3277,65	30'500,9		27		
81	3277,97	30'497,9		16		Ligne distincte.
82	3278,29	30'495,0	30'496,9	29	Q(8)	
83	3278,81	30'490,1	30'480,5	21	Q''(5)	
84	3279,00	30'488,4	30'489,8	22	Q'(8)	
85	3279,19	30'486,6		22		
86	3279,48	30'483,9		16		Lignes pas distinctes.
87	3279,93	30'479,7		26		
88	3280,06	30'478,5		26		
89	3280,77	30'471,9	30'471,3 30'464,5	22	[P''(2)] P'(3) P(4)	

BANDE C (suite)

N ^{os}	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac calc.	Inten- sité	Etats de rotation	Observations	
90	3281,35	30'466,5	30'465,5	26	Q'(9)	Lignes fusionnées	
91	3281,97	30'460,8		14			
92	3282,23	30'458,3		25			
93	3282,59	30'455,0		13			
94	3283,01	30'451,1	30'442,4	20			Lignes distinctes.
95	3283,37	30'447,8		14			
96	3283,66	30'445,1		14			
97	3284,02	30'441,7		26	Q''(7)		
98	3284,73	30'435,2	30'438,5	25	Q'(10)		
99	3285,18	30'431,0	30'425,8	20			
100	3285,57	30'427,4		10	P'(4)		
101	3285,76	30'425,6		10	P''(3) [Q(10)]		
102	3285,99	30'423,5		14			
103	3286,67	30'417,2	30'412,8	20			
104	3287,38	30'410,6		25	Q''(8)		
105	3287,67	30'408,0		30'408,8	15	[Q'(11)] P(5)	

BANDE D''

$$\nu_0 = 30820,1 \text{ cm}^{-1} \quad B_0 + B_0' = 33; \quad C_0 = 2,0 \quad \nu_0' - \nu_0 = 41,6 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_0' = 30778,5 \quad B_1 + B_1' = 33,5; \quad C_1 = 1,5$$

$$\nu_0'' = 30737,5 \quad B_2 + B_2' = 33,5; \quad C_2 = 2,0 \quad \nu_0'' - \nu_0' = 41,0$$

N ^o	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc.	Inten- sité	Etat de rotation	Observations
1	3231,78	30'933,8	30'935,1	15	R(5)	Ligne fine.
2	3232,58	30'926,1	30'925,5	10	R'(6)	
3	3233,32	30'919,1	30'920,1	16	R(4)	
4	3233,81	30'914,4	30'908,5	6	R'(5)	
5	3234,12	30'911,4		8		
6	3234,77	30'905,2	30'901,1	8	R(3)	Lignes distinctes, très fines.
7	3235,20	30'901,1		18		
8	3235,45	30'898,7	30'888,5	8	R'(4)	
9	3235,67	30'896,6		6		
10	3235,85	30'894,9		10		
11	3236,03	30'893,2		8		
12	3236,34	30'890,2	30'878,1	14	R(2)	Lignes distinctes, très fines.
13	3236,77	30'886,1		8		
14	3237,08	30'883,2		6		
15	3237,51	30'879,1	30'877,5	14	R''(8)	
16	3237,69	30'877,3	30'874,0	20	R''(7)	
17	3237,97	30'874,7	30'872,3	10		
18	3238,22	30'872,3		8		
19	3238,47	30'869,9	30'866,5	7	R''(6)	Ligne très fine.
20	3238,78	30'867,0		16		
21	3239,03	30'864,6	30'865,5	18	R'(3)	
22	3240,57	30'849,9	30'851,1	17	R(1)	
23	3240,97	30'846,1	30'839,5	8	R''(4) R'(2)	Lignes indistinctes.
24	3241,28	30'843,1		8		
25	3241,80	30'838,2		18		
26	3242,35	30'833,0		12		

BANDE D''' (suite)

N ^{os}	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc.	Inten- sité	Etats de rotation	Observations
27.	3242,63	30'830,3		11		
28	3242,94	30'827,4		8		
29	3243,55	30'821,6		12		
30	3243,77	30'819,5	30'819,0	11	R''(3)	
31	3244,05	30'816,8	30'816,1	12	Q(1)	
32	3244,27	30'814,7	30'813,5	12	R'(1)	
33	3244,79	30'809,8	30'808,1	14	Q(2)	
34	3245,16	30'806,3		8		
35	3245,47	30'803,3		7		
36	3245,72	30'801,0		6		
37	3245,97	30'798,6		6		
38	3246,19	30'796,5	30'796,1	8	Q(3) R''(2)	
39	3246,37	30'794,8		6		
40	3246,77	30'791,0		7		
41	3247,05	30'788,3		8		
42	3247,48	30'784,3	30'785,1	9	P(1)	

Lignes fines mais fusionnées.

BANDE D''

$$\begin{aligned}
 \nu_0 &= 31158,7 \text{ cm}^{-1} & B_0 + B_0' &= 33; & C_0 &= 2,0 & \nu_0' - \nu_0 &= 39,3 \text{ cm}^{-1} \\
 \nu_0' &= 31119,4 \text{ »} & B_1 + B_1' &= 33,5; & C_1 &= 1,5 \\
 \nu_0'' &= 31078,4 \text{ »} & B_2 + B_2' &= 33,5; & C_2 &= 2,0 & \nu_0'' - \nu_0' &= 41,0 \text{ »}
 \end{aligned}$$

N ^{os}	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc.	Inten- sité	Etats de rotation	Observations
1	3198,34	31'257,2	31'258,7	20	R(4)	
2	3198,73	31'253,4		6		
3	3198,97	31'251,1		8		
4	3199,24	31'248,4	31'249,4	21	R'(5)	
5	3199,48	31'246,1		9		
6	3199,72	31'243,7		9		
7	3200,11	31'239,9	31'239,7	26	R(3)	
8	3200,35	31'237,6		8		
9	3200,50	31'236,1		8		
10	3200,71	31'234,1		14		
11	3201,22	31'229,1	31'229,1	20	R'(4)	
12	3201,70	31'224,4		13		
13	3202,36	31'218,0	31'218,4	35	R''(8) [R(2)]	
14	3202,72	31'214,5	31'214,9	30	R''(7)	
15	3202,99	31'211,8		12		
16	3203,14	31'210,4		8		
17	3203,32	31'208,6	31'207,4	14	R''(6)	
18	3203,74	31'204,5	31'206,4	20	R'(3)	
19	3204,04	31'201,6		22		
20	3204,34	31'198,7		8		
21	3204,52	31'196,9	31'195,9	22	R''(5)	
22	3204,79	31'194,3		8		
23	3205,18	31'190,5	31'189,7	28	R(1)	

Lignes très fines.

Ligne fine.

BANDE D'' (suite)

Nos	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc.	Inten- sité	Etats de rotation	Observations
24	3205,57	31'186,7		19		
25	3206,05	31'182,1	31'180,4	18	R'(2) [R''(4)]	
26	3206,59	31'176,8		30		
27	3206,83	31'174,5		29		
28	3207,37	31'169,2		10		
29	3207,64	31'166,6		4		
30	3207,94	31'163,7		20		
31	3208,36	31'159,6	31'160,9	12	R''(3)	
32	3208,78	31'155,5	31'154,7	11	Q(1)	
33	3209,14	31'152,0	31'151,4	10	R'(2)	
34	3209,62	31'147,4	31'146,7	20	Q(2)	Milieu de lignes élargies.
35	3210,16	31'142,1		20		
36	3210,79	31'136,0	31'137,4	21	R''(2) Q(3)	
37	3211,21	31'132,0		16		Lignes très nettes.
38	3211,60	31'128,2		18		
39	3212,18	31'122,6	31'123,7	22	P(1)	
40	3212,64	31'118,1	31'118,7	21	Q(4)	Lignes élargies.
41	3213,25	31'112,2	31'110,4	12	Q'(2)	
42	3213,49	31'109,9	31'109,9	14	R''(1)	Lignes fusionnées
43	3213,67	31'108,1		10		
44	3213,91	31'105,8		8		
45	3214,34	31'101,6	31'101,4	16	Q'(3)	
46	3214,64	31'098,7	31'098,7	17	Q(5)	
47	3215,07	31'094,6		12		
48	3215,37	31'091,7		10		Lignes distinctes
49	3215,70	31'088,5	31'089,4	10	Q'(4)	
50	3215,94	31'086,2	31'084,7	9	P(2)	
51	3216,27	31'083,0	31'084,4	14	P'(1)	Ligne fine.
52	3216,57	31'080,1		8		
53	3216,87	31'077,2	31'074,7	13	Q(6) [P''(1)]	
54	3217,45	31'071,6	31'074,4	12	Q'(5)	
55	3217,91	31'067,1	31'066,4	8	Q''(2)	Lignes fusionnées.
56	3218,24	31'063,9		8		
57	3218,64	31'060,1		14		
58	3219,13	31'055,4	31'056,4	14	Q'(6)	
59	3219,43	31'052,5	31'054,4	10	Q''(3)	
60	3219,92	31'047,7	31'046,7	14	Q(7) P'(2)	
61	3220,59	31'041,3	31'041,7	13	P(3)	Lignes distinctes.
62	3221,26	31'034,8	31'035,4	14	Q'(7)	
63	3221,75	31'030,1		8		
64	3222,11	31'026,6		13		
65	3222,57	31'022,2		11		
66	3222,79	31'020,1		9		
67	3223,04	31'017,7	31'018,4	12	Q''(5)	Lignes estompées.
68	3223,35	31'014,7	31'014,7	12	Q(8)	
69	3223,66	31'011,7	31'011,4	12	Q'(8)	
70	3224,00	31'008,5		14		
71	3224,43	31'004,3	31'005,4	8	P'(3)	
72	3224,77	31'001,0		10		
73	3225,32	30'995,8	30'994,7	9	P(4) Q''(6)	
74	3225,72	30'991,9		8		
75	3226,09	30'988,4	30'984,4	8	Q'(9)	
76	3226,95	30'980,1	30'978,7	8	Q(9)	Milieu de lignes élargies.
77	3227,88	30'971,2		7		
78	3228,44	30'965,8	30'966,4	7	Q''(7)	Lignes fusionnées.
79	3228,69	30'963,4	30'961,4	8	P'(4)	
80	3230,11	30'949,8		5		
81	3230,64	30'944,7		5		
82	3230,92	30'942,0	30'942,9	6	P''(1)	

BANDE D'

$$\begin{aligned}
 \nu_0 &= 31501,8 \text{ cm}^{-1} & B_0 + B_0' &= 33 & ; & C_0 &= 2,0 & \nu_0' - \nu_0 &= 43,1 \text{ cm}^{-1} \\
 \nu_0' &= 31458,7 & & B_1 + B_1' &= 33,5 & ; & C_1 &= 1,5 \\
 \nu_0'' &= 31417,7 & * & B_2 + B_2' &= 33,5 & ; & C_2 &= 2,0 & \nu_0'' - \nu_0' &= 41,0 *
 \end{aligned}$$

N ^o	λ air obs	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc.	Inten- sité	Etats de rotation	Observations
1	3164,05	31'596,0		5		Milieu de lignes élargies
2	3164,31	31'593,4		9		
3	3164,63	31'590,2	31'588,7	25	R'(5)	
4	3165,06	31'585,9		25		
5	3165,55	31'581,0	31'582,8	28	R(3)	
6	3166,07	31'575,8		20		
7	3166,24	31'574,1		19		
8	3166,47	31'571,8		14		
9	3166,82	31'568,3	31'568,7	20	R'(4)	
10	3167,05	31'566,0		20		
11	3167,45	31'562,0		20		
12	3167,68	31'559,7	31'559,8	40	R(2)	
13	3167,97	31'556,9		35		
14	3168,20	31'554,6		30		
15	3168,46	31'552,0		15		Lignes distinctes.
16	3168,69	31'549,7	31'549,7	30	R''(8)	
17	3168,95	31'547,1	31'548,2	28	R''(7) [R'(3)]	
18	3169,30	31'543,6	31'542,7	35	R''(6)	
19	3169,76	31'539,0		18		
20	3170,05	31'536,2		16		
21	3170,37	31'533,0	31'532,8	48	[R''(5)] R(1)	
22	3170,80	31'528,7		22		
23	3171,44	31'522,3		21		
24	3171,84	31'518,9	31'519,7	24	R''(4) R'(2)	
25	3172,07	31'516,1		23		
26	3172,39	31'512,9		16		
27	3172,62	31'510,6		18		
28	3172,85	31'508,3		22		
29	3173,14	31'505,4		14		
30	3173,54	31'501,5	31'500,2	22	R''(3)	
31	3173,80	31'498,9	31'497,8	24	Q(1)	
32	3174,23	31'494,6		23		
33	3174,40	31'492,9	31'490,7	26	R'(1)	
34	3174,86	31'488,4	31'489,8	26	Q(2)	
35	3175,03	31'486,7		18		Ligne élargie.
36	3175,49	31'482,1		20		
37	3175,75	31'479,6	31'477,8	20	Q(3)	
38	3176,15	31'475,6	31'476,7	28	R''(2)	
39	3176,47	31'472,4		14		
40	3176,76	31'469,5		18		
41	3177,11	31'466,1	31'466,8	18	P(1)	
42	3177,49	31'462,3	31'461,8	22	Q(4)	
43	3177,89	31'458,4		24		
44	3178,38	31'453,5	31'455,7	22	Q'(1)	
45	3178,81	31'449,3	31'449,2	26	R''(1) [Q'(2)]	
46	3179,21	31'445,3		12		
47	3179,47	31'442,7	31'441,8	14	Q(5)	
48	3179,67	31'440,7	31'440,7	16	Q(3)	
49	3179,79	31'439,6		14		
50	3180,02	31'437,3		18		
51	3180,51	31'432,4		18		
52	3180,89	31'428,7	31'428,7	17	Q'(4)	

BANDE D' (suite)

Nos	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc.	Inten- sité	Etats de rotation	Observations
53	3181,06	31'427,0	31'427,8	17	P(2)	Lignes élargies et indistinctes.
54	3181,29	31'424,7	31'423,7	16	P'(1)	
55	3181,49	31'422,8		8		
56	3181,95	31'418,2	31'417,8	20	Q(6)	
57	3182,35	31'414,3	31'413,7	18	Q''(1) Q'(5)	
58	3182,73	31'410,5		16		Lignes fines et distinctes.
59	3183,11	31'406,8		8		
60	3183,31	31'404,8	31'405,7	16	Q''(2)	
61	3183,48	31'403,1		12		
62	3183,68	31'401,1		14		
63	3183,85	31'399,5		8		Lignes indistinctes. Ligne élargie
64	3184,05	31'397,5	31'395,7	18	Q'(6)	
65	3184,45	31'393,6	31'393,7	22	Q''(3)	
66	3184,68	31'391,3	31'389,8	19	Q(7)	Lignes pas distinctes.
67	3185,02	31'387,9	31'385,7	15	P'(2)	
68	3185,28	31'385,4	31'384,8	15	P(3)	
69	3185,56	31'382,6	31'382,2	18	P''(1)	
70	3185,82	31'380,1		14		
71	3186,16	31'376,7	31'377,7	16	Q''(4)	Lignes distinctes.
72	3186,54	31'373,0	31'374,7	20	Q'(7)	
73	3186,76	31'370,8		12		
74	3187,25	31'366,0		18		
75	3187,56	31'363,0		8		
76	3187,75	31'361,1		7		Lignes distinctes.
77	3188,06	31'358,0	31'357,8	18	Q''(5) Q(8)	
78	3188,32	31'355,4		6		
79	3188,70	31'351,7		16		
80	3188,89	31'349,8	31'350,7	18	Q'(8)	
81	3189,20	31'346,8		16		Lignes fines, pas distinctes.
82	3189,35	31'345,3	31'344,7	12	P'(3)	
83	3189,54	31'343,5	31'342,7	10	P''(2)	
84	3189,80	31'340,9		8		
85	3190,08	31'338,2	31'337,8	16	P(4)	
86	3190,43	31'334,7	31'333,7	18	Q''(6)	Lignes distinctes.
87	3190,80	31'331,1		12		
88	3191,09	31'328,2		16		
89	3191,34	31'325,8		8		
90	3191,60	31'323,2	31'323,7	10	Q'(9)	
91	3191,91	31'320,2	31'321,8	16	Q 9)	Lignes distinctes.
92	3192,52	31'314,2		14		
93	3192,94	31'310,1		12		
94	3193,23	31'307,2		11		
95	3193,48	31'304,8	31'305,7	10	Q''(7)	
96	3193,71	31'302,5		10		Lignes distinctes.
97	3193,93	31'300,4	31'300,7	12	P'(4)	
98	3194,25	31'297,2	31'299,2	13	P''(3)	
99	3194,56	31'294,2	31'293,7	13	Q'(10)	
100	3194,82	31'291,7		8		
101	3195,10	31'288,9		8		Lignes distinctes.
102	3195,29	31'287,1	31'286,8	10	P(5)	
103	3195,81	31'282,0	31'281,8	14	Q(10)	
104	3196,40	31'276,2		11		
105	3196,87	31'271,6	31'273,7	14	Q''(8)	
106	3197,27	31'267,7		8		Lignes fines, mais fusionnées.
107	3197,53	31'265,1		7		
108	3197,72	31'263,3		6		
109	3197,95	31'261,0	31'260,7	8	Q'(11)	

BANDE D

$$\begin{aligned}
 \nu_0 &= 31771,1 \text{ cm}^{-1} & B_0 + B_0' &= 33; & C_0 &= 1,8 & \nu_0' - \nu_0 &= 43,1 \text{ cm}^{-1} \\
 \nu_0' &= 31728,0 \text{ »} & B_1 + B_1' &= 33,5; & C_1 &= 1,3 \\
 \nu_0'' &= 31687,0 \text{ »} & B_2 + B_2' &= 33,5; & C_2 &= 1,8 & \nu_0'' - \nu_0' &= 41,0 \text{ »}
 \end{aligned}$$

N°	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc.	Inten- sité	Etats de rotation	Observations
1	3132,97	31'909,4	31'912,8	8	R'(8)	
2	3133,39	31'905,1	31'904,3	12	R(6)	
3	3133,83	31'900,6		14		
4	3134,22	31'896,7	31'898,8	16	R'(7)	
5	3134,80	31'890,8	31'891,1	18	R(5)	
6	3135,35	31'885,2		20		
7	3135,54	31'883,2	31'882,2	16	R' 6)	
8	3135,73	31'881,3		10		
9	3136,20	31'876,5		21		
10	3136,37	31'874,8	31'874,4	16	R(4)	
11	3136,54	31'873,1		14		
12	3136,76	31'870,8		12		
13	3137,17	31'866,7		25		
14	3137,58	31'862,5	31'863,0	26	R'(5)	
15	3137,91	31'859,1		18		
16	3138,21	31'856,1		30		
17	3138,39	31'854,3	31'853,9	31	R(3)	
18	3138,64	31'851,7		15		
19	3138,89	31'849,2		15		
20	3139,19	31'846,2		29		
21	3139,38	31'844,2	31'842,7	31	R''(9)	Ligne double, floue.
22	3139,68	31'841,2	31'841,2	17	R'(4)	
23	3139,93	31'838,7	31'839,8	18	R''(8)	
24	3140,34	31'834,5	31'833,3	35	R''(7)	
25	3140,73	31'830,5	31'829,9	37	R(2)	
26	3140,98	31'828,0		17		
27	3141,45	31'823,3	31'823,2	35	R''(6)	Ligne floue. Ligne distincte. Ligne élargie.
28	3142,03	31'817,4	31'816,8	36	R'(3)	
29	3142,42	31'813,4		20		
30	3142,70	31'810,6	31'809,5	20	R''(5)	Lignes distinctes.
31	3142,95	31'808,1		20		
32	3143,37	31'803,8	31'802,3	50	R 1)	
33	3143,79	31'799,6		31		
34	3144,09	31'796,5		28		
35	3144,31	31'794,3		21		
36	3144,48	31'792,6	31'792,2	20	R''(4)	
37	3144,73	31'790,1	31'789,8	20	R'(2)	
38	3144,98	31'787,5		22		
39	3145,12	31'786,1		22		
40	3145,51	31'782,2		26		
41	3145,98	31'777,4		25		
42	3146,48	31'772,4	31'771,3	27	R''(3)	Lignes floues.
43	3146,78	31'769,3		25		
44	3147,11	31'766,0	31'767,5	22	Q(1)	
45	3147,33	31'763,8		21		Lignes distinctes.
46	3147,66	31'760,5	31'760,3	26	R(1) Q(2)	
47	3147,94	31'757,6		25		
48	3148,22	31'754,8		25		Lignes floues.
49	3148,55	31'751,5		28		
50	3148,88	31'748,2	31'749,5	18	Q(3)	

BANDE D (suite)

No*	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc.	Inten- sité	Etats de rotation	Observations
51	3149,35	31'743,4	31'746,8	37	R''(2)	Ligne double, floue
52	3149,63	31'740,6		37		
53	3150,02	31'736,7	31'736,9	29	Q(4) [P(1)]	
54	3150,43	31'732,5		25		Lignes indistinctes.
55	3150,90	31'727,8		22		
56	3151,20	31'724,8	31'725,4	23	Q'(1)	
57	3151,56	31'721,2	31'720,2	26	Q'(2)	Lignes distinctes.
58	3151,89	31'717,8	31'717,1	28	[R''(1)] Q(5)	
59	3152,25	31'714,2		21		
60	3152,53	31'711,4	31'712,4	21	Q'(3)	Ligne floue.
61	3152,86	31'708,1		22		
62	3153,11	31'705,6		23		
63	3153,44	31'702,3	31'702,0	28	Q'(4)	Lignes fusionnées.
64	3153,88	31'697,8	31'697,9	18	P(2)	
65	3154,18	31'694,8	31'695,5	28	[P'(1)] Q(6)	
66	3154,51	31'691,5	31'689,0	17	Q'(5)	Lignes plus distinctes.
67	3154,98	31'686,8		36		
68	3155,41	31'682,5	31'683,4	16	Q''(1)	
69	3155,64	31'680,2		28		Lignes fusionnées.
70	3155,93	31'677,2	31'676,2	27	Q''(2)	
71	3156,16	31'674,9	31'673,4	26	Q'(6)	
72	3156,45	31'672,0	31'670,3	25	Q(7)	Absorption formée par lignes fusionnées.
73	3156,85	31'668,0		28		
74	3157,14	31'665,1	31'665,4	34	Q''(3)	
75	3157,57	31'660,8		27		Lignes plus distinctes.
76	3157,86	31'657,9		26		
77	3158,09	31'655,6	31'655,9	26	P(3) [Q'(7)]	
78	3158,26	31'653,9		25		Lignes plus distinctes.
79	3158,49	31'651,6	31'651,7	26	P''(1) [Q''(4)]	
80	3158,66	31'649,9		27		
81	3158,89	31'647,6		28		Ligne élargie.
82	3159,06	31'645,9		24		
83	3159,52	31'641,3	31'641,5	28	Q(8)	
84	3159,87	31'637,7		22		Lignes indistinctes.
85	3160,16	31'634,8	31'634,4	12	Q'(8)	
86	3160,45	31'631,9	31'633,0	28	Q''(5)	
87	3160,80	31'628,4		34		Lignes indistinctes.
88	3161,29	31'623,5		14		
89	3161,52	31'621,2		16		
90	3161,87	31'617,7		25		Ligne distincte
91	3162,04	31'616,0	31'615,8	27	P'(3)	
92	3162,21	31'614,3		17		
93	3162,44	31'612,0	31'612,8	15	P''(2) [Q'(9)]	Ligne distincte
94	3162,84	31'608,0	31'609,1	28	Q(9)	
95	3163,19	31'604,5		14		
96	3163,39	31'602,5		17		Ligne distincte
97	3163,59	31'600,5		12		
98	3163,73	31'599,1		16		

BANDE E'''

$$\begin{aligned}
 \nu_0 &= 31983,6 \text{ cm}^{-1} & B_0 + B_0' &= 32 & ; & C_0 &= 2,0 & \nu_0' - \nu_0 &= 40,4 \text{ cm}^{-1} \\
 \nu_0' &= 31943,2 & B_1 + B_1' &= 32,5 & ; & C_1 &= 1,5 \\
 \nu_0'' &= 31902,2 & B_2 + B_2' &= 32,5 & ; & C_2 &= 2,0 & \nu_0'' - \nu_0' &= 41,0
 \end{aligned}$$

Nos	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc.	Inten- sité	Etats de rotation	Observations
1	3114,95	32'094,0	32'093,6	12	R(5)	
2	3116,37	32'079,4	32'079,6	10	R(4)	
3	3117,11	32'071,7		6		
4	3117,68	32'065,9	32'068,2	14	R'(5)	
5	3118,04	32'062,2	32'061,6	20	R(3)	
6	3118,67	32'055,7		6		
7	3119,05	32'051,8	32'051,2	15	R'(4)	
8	3119,49	32'047,3		12		
9	3120,15	32'040,5	32'039,6	25	R(2)	
10	3120,53	32'036,6	32'034,2	16	R''(8)	
11	3120,94	32'032,4	32'031,7	18	R''(7)	
12	3121,38	32'027,9	32'027,2	17	R(3)	
13	3121,54	32'026,2	32'025,2	16	R''(6)	
14	3122,14	32'020,1		15		
15	3122,36	32'017,8	32'014,7	17	R''(5)	
16	3122,77	32'013,6	32'013,6	20	R(1)	
17	3123,07	32'010,6		16		
18	3123,62	32'004,9		14		
19	3123,89	32'002,2	32'002,2	18	R'(2)	
20	3124,16	31'999,4	32'000,2	17	R''(4)	
21	3124,49	31'996,0		12		
22	3124,90	31'991,8		13		
23	3125,23	31'988,4		12		
24	3125,59	31'984,8	31'981,7	14	R''(3)	
25	3126,03	31'980,3	31'979,6	12	Q(1)	
26	3126,63	31'974,1	31'974,2	14	R'(1)	
27	3127,07	31'969,6	31'971,6	15	Q(2)	
28	3127,24	31'966,9		15		
29	3127,72	31'962,4		16		
30	3128,10	31'959,1	31'959,6	17	[R''(2)] Q(3)	
31	3128,43	31'955,7		10		
32	3128,95	31'950,4	31'949,6	11	P(1)	
33	3129,31	31'946,7		8		
34	3129,67	31'943,1	31'943,6	9	Q(4)	

BANDE E''

$$\begin{aligned}
 \nu_0 &= 32336,2 \text{ cm}^{-1} & B_0 + B_0' &= 32 & ; & C_0 &= 2,0 & \nu_0' - \nu_0 &= 39,9 \text{ cm}^{-1} \\
 \nu_0' &= 32296,3 & B_1 + B_1' &= 32,5 & ; & C_1 &= 1,5 \\
 \nu_0'' &= 32255,3 & B_2 + B_2' &= 32,5 & ; & C_2 &= 2,0 & \nu_0'' - \nu_0' &= 41,0
 \end{aligned}$$

Nos	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc.	Inten- sité	Etats de rotation	Observations
1	3082,13	32'435,7	32'437,3	20	R'(6)	
2	3082,61	32'430,7	32'432,2	21	R(4)	
3	3082,85	32'428,2		18		
4	3083,06	22'425,9		18		
5	3083,33	32'423,1		20		

BANDE E'' (suite)

Nos	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc.	Inten- sité	Etats de rotation	Observations
6	3083,60	32'420,3	32'421,3	15	R'(5)	
7	3083,89	32'417,2		10		
8	3084,24	32'413,5	32'414,2	28	R 3)	
9	3084,51	32'410,7		3		
10	3084,64	32'409,3		6		
11	3084,88	32'406,8		5		
12	3085,15	32'404,0		22		
13	3085,31	32'402,3	32'402,3	22	R'(4)	Lignes fusionnées.
14	3085,79	32'397,3		14		
15	3086,00	32'395,1		7		
16	3086,27	32'392,2	32'392,2	40	R(2)	
17	3086,70	32'387,7	32'387,3	14	R''(8)	Ligne indistincte.
18	3086,97	32'384,9	32'384,8	7	R''(7)	Ligne fine, distincte.
19	3087,34	32'381,0	32'380,3	22	R'(3)	
20	3087,53	32'379,0	32'378,3	22	R''(6)	
21	3087,77	32'376,5		26		
22	3088,12	32'372,8		7		
23	3088,36	32'370,3		6		Lignes fines, distinctes.
24	3088,68	32'367,0	32'366,2	40	R(4)	
25	3089,03	32'363,3		30	[R''(5)]	Lignes fusionnées.
26	3089,38	32'359,6		7		
27	3089,70	32'356,3	32'356,3	17	R(2)	
28	3089,97	32'353,5	32'353,3	23	R''(4)	
29	3090,29	32'350,1		32		
30	3090,66	32'346,2		14		
31	3091,19	32'340,7		14		
32	3091,56	32'336,8	32'334,8	8	R''(3)	
33	3091,93	32'333,0	32'332,2	35	Q(1)	
34	3092,20	32'330,1		6		
35	3092,49	32'327,1	32'327,1	17	R'(1)	
36	3092,86	32'323,2	32'324,2	30	Q(2)	Lignes fusionnées.
37	3093,13	32'320,4		25		
38	3093,56	32'315,9		30		
39	3093,91	32'312,3	32'312,2	25	R''(2)	
40	3094,26	32'308,6		15	Q(3)	
41	3094,42	32'307,0		15		Ligne double.
42	3094,82	32'302,8	32'302,2	23	P(1)	Ligne double.
43	3095,01	32'300,8		22		
44	3095,28	32'298,0	32'296,2	21	Q(4)	
45	3095,60	32'294,6	32'293,3	20	Q'(1)	Ligne fine.
46	3095,95	32'291,0		8		
47	3096,22	32'288,2	32'287,3	8	Q'(2)	
48	3096,54	32'284,8	32'285,8	17	R''(1)	
49	3096,81	32'282,0		20		
50	3097,13	32'278,7	32'278,3	19	Q'(3)	
51	3097,48	32'275,0	32'276,2	8	Q(5)	
52	3097,72	32'272,5		7		
53	3098,09	32'268,7		10		
54	3098,41	32'265,4	32'266,3	11	Q'(4)	
55	3098,62	32'263,2	32'264,2	11	[P'(1)] P(2)	
56	3098,91	32'260,2		9		
57	3099,20	32'257,1		13		
58	3099,41	32'254,9	32'252,2	14	Q(6)	
59	3100,00	32'248,8	32'251,3	15	Q''(1)	
60	3100,37	32'245,0		3		
61	3100,66	32'241,9	32'243,3	5	Q''(2)	
62	3100,87	32'239,8		4		
63	3101,22	32'236,1		15		
64	3101,81	32'230,0	32'231,3	14	Q''(3)	

BANDE E'

$$\begin{aligned}
 \nu_0 &= 32676,9 \text{ cm}^{-1} & B_0 + B_0' &= 32; & C_0 &= 2,0 & \nu_0' - \nu_0 &= 37,8 \text{ cm}^{-1} \\
 \nu_0' &= 32639,1 \text{ »} & B_1 + B_1' &= 32,5; & C_1 &= 1,5 & & \\
 \nu_0'' &= 32598,1 \text{ »} & B_2 + B_2' &= 32,5; & C_2 &= 2,0 & \nu_0'' - \nu_0' &= 41,0 \text{ »}
 \end{aligned}$$

N°	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calo.	Inten- sité	Etats de rotation	Observations
1	3048,53	32'793,2		8		Lignes fusionnées.
2	3049,19	32'786,1	32'786,9	12	R(5)	
3	3049,39	32'784,0		9		
4	3049,95	32'778,0	32'780,1	8	R'(6)	
5	3050,38	32'773,4	32'772,9	25	R(4)	
6	3050,74	32'769,5		20		
7	3050,94	32'767,3		14		
8	3051,19	32'764,7	32'764,1	12	R'(5)	
9	3051,50	32'761,3		19		
10	3051,91	32'756,9		24		
11	3052,27	32'753,1	32'754,9	40	R(3)	
12	3052,73	32'748,1		12		
13	3053,01	32'745,1	32'745,1	35	R'(4)	
14	3053,34	32'741,6		15		
15	3053,77	32'737,0		12		
16	3054,15	32'732,9	32'732,9	45	R(2)	
17	3054,56	32'728,5	32'727,6	16	R''(7)	
18	3054,87	32'725,2	32'723,1	16	R'(3)	
19	3055,27	32'720,9	32'721,1	17	R''(6)	
20	3055,78	32'715,5		17		
21	3056,06	32'712,5		25		R'(2) [R''(4)]
22	3056,34	32'709,5	32'710,2	18	R''(5)	
23	3056,62	32'706,5	32'706,9	30	R(1)	
24	3057,15	32'700,8		32		
25	3057,46	32'697,5	32'698,1	32		
26	3057,86	32'693,2		26		
27	3058,07	32'691,0		25		
28	3058,38	32'687,6		9		
29	3058,63	32'685,0		16		
30	3059,04	32'680,6		12		
31	3059,40	32'676,7	32'677,6	22	R''(3)	Q(4) [Q'(1)]
32	3059,76	32'672,9	32'672,9	16	Q(1)	
33	3060,12	32'669,1	32'670,1	16	R'(1)	
34	3060,60	32'663,9	32'664,9	10	Q(2)	
35	3060,96	32'660,1		25		
36	3061,37	32'655,7	32'655,1	25	R''(2)	
37	3061,78	32'651,4	32'652,9	15	Q(3)	
38	3062,06	32'648,4		12		
39	3062,29	32'645,9		10		
40	3062,44	32'644,3	32'643,9	10	P(1)	
41	3062,75	32'641,0		8		Q(4) [Q'(1)]
42	3063,13	32'637,0	32'636,9	8		
43	3063,46	32'633,5	32'630,1	12	Q'(2)	
44	3064,68	32'620,5	32'621,1	12	Q(3)	
45	3065,01	32'617,0	32'616,9	13	Q(5)	
46	3065,44	32'612,4		10		
47	3065,90	32'607,5	32'606,9	10	[Q'(4)] P'(1)	
48	3066,38	32'602,4	32'604,9	8	P(2)	
49	3066,76	32'598,4		23		
50	3067,14	32'594,3	32'594,1	12	Q''(1) Q'(5)	
51	3067,37	32'591,9	32'592,9	17	Q(6)	Lignes floues.
52	3067,85	32'586,8	32'586,1	17	Q'(2)	
53	3069,89	32'565,1	32'564,9	15	Q(7)	
54	3070,40	32'559,7	32'558,1	14	Q''(4)	
55	3070,99	32'553,5	32'555,1	15	Q'(7)	
56	3072,31	32'539,5	32'538,1	9	Q''(5)	
57	3072,92	32'533,0	32'532,9	7	Q(8)	
58	3075,16	32'509,3		14		

BANDE E

$$\begin{aligned}
 \nu_0 &= 32900,0 \text{ cm}^{-1} & B_0 + B_0' &= 32 & ; & C_0 &= 1,7 & \nu_0' - \nu_0 &= 43,1 \text{ cm}^{-1} \\
 \nu_0' &= 32856,9 & B_1 + B_1' &= 32,5 & ; & C_1 &= 1,2 \\
 \nu_0'' &= 32815,9 & B_2 + B_2' &= 32,5 & ; & C_2 &= 1,7 & \nu_0'' - \nu_0' &= 41,0
 \end{aligned}$$

N°	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc.	Inten- sité	Etats de rotation	Observations
1	3027,50	33'021,0	33'023,6	10	R'(7)	
2	3027,93	33'016,3	33'017,5	15	R(5)	
3	3028,49	33'010,2	33'008,7	12	R'(6)	
4	3028,87	33'006,0		8		
5	3029,20	33'002,4	33'000,8	20	R(4)	
6	3029,46	32'999,6		4		
7	3029,64	32'997,6		4		
8	3029,82	32'995,7		5		
9	3029,97	32'994,1		17		
10	3030,20	32'991,6		6		
11	3030,40	32'989,4	32'989,4	18	R'(5)	
12	3030,68	32'986,3		6		
13	3031,01	32'982,7	32'980,7	25	R(3)	
14	3031,34	32'979,1		6		
15	3031,60	32'976,3		6		
16	3031,83	32'973,8		6		
17	3032,09	32'970,8		23		
18	3032,24	32'969,4		7		
19	3032,47	32'966,9	32'967,7	8	R'(4)	
20	3032,78	32'963,5		7		
21	3033,11	32'959,9	32'960,1	35	R''(7)	Lignes estompées, fusionnées.
22	3033,29	32'957,9	32'957,2	38	R(2)	
23	3033,55	32'955,1	32'953,7	19	R'(6)	
24	3033,93	32'951,0		23		
25	3034,13	32'948,8		22		Lignes floues.
26	3034,31	32'946,9		22		Ligne floue.
27	3034,69	32'942,7	32'943,6	23	R'(3)	
28	3034,82	32'941,3		23		Lignes fusionnées.
29	3035,00	32'939,4		22		
30	3035,31	32'936,0	32'935,9	23	R''(5)	
31	3035,61	32'932,8		19		
32	3035,84	32'930,3	32'930,3	50	R(1)	Ligne distincte.
33	3036,17	32'926,7		45		
34	3036,63	32'921,7	32'918,7	26	R''(4)	
35	3036,96	32'918,1	32'917,1	26	R'(2)	
36	3037,22	32'915,3		12		
37	3037,58	32'911,4		28		
38	3037,97	32'907,2		24		
39	3038,18	32'904,9		24		
40	3038,59	32'900,5		26		
41	3038,80	32'898,2	32'898,1	26	R''(3)	
42	3039,06	32'895,4	32'896,6	12	Q(1)	
43	3039,32	32'892,6		17		
44	3039,53	32'890,3	32'889,8	23	Q(2)	
45	3039,74	32'888,0	32'888,2	27	R'(1)	
46	3040,05	32'884,7		11		
47	3040,20	32'883,0		13		
48	3040,43	32'880,6		19		
49	3040,61	32'878,6	32'879,6	27	Q(3)	
50	3040,89	32'875,6	32'874,1	19	R''(2)	
51	3041,07	32'873,6		19		
52	3041,35	32'870,6		26		
53	3041,61	32'867,8	32'866,3	14	P(1)	
54	3041,92	32'864,4	32'865,0	25	Q(4)	
55	3042,38	32'859,5		18		

BANDE E (suite)

No.	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc.	Inten- sité	Eta's de rotation	Observations
56	3042,66	32'856,5		17		
57	3042,84	32'854,5	32'854,5	17	Q'(1)	
58	3043,05	32'852,2	32'849,7	12	Q'(2)	
59	3043,38	32'848,7	32'849,0	12	Q'(5)	
60	3043,61	32'846,2	32'846,7	26	R''(1)	
61	3043,87	32'843,4	32'842,5	26	Q'(3)	
62	3044,10	32'840,9		12		
63	3044,41	32'837,6		12		
64	3044,67	32'834,8		12		
65	3044,88	32'832,5	32'832,9	12	Q'(4)	
66	3045,09	32'830,2	32'829,2	12	P(2)	
67	3045,24	32'828,6	32'928,6	11	Q(6)	
68	3045,55	32'825,3	32'823,2	32	P'(1)	
69	3045,94	32'821,1	32'820,9	20	Q'(5)	
70	3046,38	32'816,3		21		
71	3046,89	32'810,8	32'812,5	23	Q''(1)	Milieu de lignes élargies.
72	3047,33	32'806,1	32'806,5	17	[Q''(2)] Q'(6)	
73	3047,56	32'803,6	32'804,8	17	Q(7)	Lignes distinctes.
74	3047,84	32'800,6		17		
75	3048,02	32'798,7		17	Q''(3)	

BANDE F'''

$$\begin{aligned}
 \nu_0 &= 33163,0 \text{ cm}^{-1} & B_0 + B_0' &= 31 & ; & C_0 &= 2,0 & \nu_0' - \nu_0 &= 36,5 \text{ cm}^{-1} \\
 \nu_0' &= 33126,5 & B_1 + B_1' &= 31,5 & ; & C_1 &= 1,5 \\
 \nu_0'' &= 33085,5 & B_2 + B_2' &= 31,5 & ; & C_2 &= 2,0 & \nu_0'' - \nu_0' &= 41,0
 \end{aligned}$$

No.	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc.	Inten- sité	Eta's de rotation	Observations
1	3006,42	33'252,5	33'255,0	6	R(4)	
2	3006,86	33'247,6	33'246,5	8	R'(5)	
3	3007,42	33'241,4		6		
4	3007,69	33'238,5	33'238,0	6	R(3)	
5	3008,35	33'231,2		8		
6	3008,55	33'229,1	33'228,5	10	R'(4)	
7	3008,85	33'225,6		7		
8	3009,10	33'222,9		9		
9	3009,45	33'219,0		7		
10	3009,78	33'215,4	33'217,0	18	R(2)	
11	3010,13	33'211,5		10		
12	3010,43	33'208,2	33'208,0	9	R''(7)	
13	3010,66	33'205,7	33'207,5	10	R'(3)	
14	3010,96	33'202,4	33'202,5	10	R''(6)	
15	3011,36	33'197,9		10		
16	3011,61	33'195,2	33'193,0	6	R''(5)	
17	3011,83	33'192,7	33'192,0	18	R(1)	
18	3012,33	33'187,3		9		
19	3012,68	33'183,4	33'181,5	15	R'(2)	
20	3012,98	33'180,1	33'179,5	9	R''(4)	
21	3013,43	33'175,1		6		
22	3013,63	33'172,9		8		
23	3013,93	33'169,6		16		
24	3014,10	33'167,8		12		
25	3014,48	33'163,6	33'162,0	11	R''(3) [R'(1)]	Milieu de ligne élargie.
26	3015,03	33'157,5	33'159,0	8	Q(1)	
27	3015,33	33'154,2		7		
28	3015,68	33'150,4	33'151,0	6	Q(2)	

BANDE F''

$$\begin{aligned}
 \nu_0 &= 39516,8 \text{ cm}^{-1} & B_0 + B_0' &= 34; & C_0 &= 2,0 & \nu_0' - \nu_0 &= 38,3 \text{ cm}^{-1} \\
 \nu_0' &= 33478,5 \text{ »} & B_1 + B_1' &= 31,5; & C_1 &= 1,5 & & \\
 \nu_0'' &= 33437,5 \text{ »} & B_2 + B_2' &= 31,5; & C_2 &= 2,0 & \nu_0'' - \nu_0' &= 41,0 \text{ »}
 \end{aligned}$$

No.	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc.	Inten- sité	Etats de rotation	Observations
1	2974,49	33'609,4	33'608,8	20	R(4)	Lignes fusionnées.
2	2974,80	33'605,9		20		
3	2975,16	33'601,9	33'598,5	22	R'(5)	
4	2975,62	33'596,7		8		Lignes fusionnées.
5	2975,81	33'594,5	33'591,9	18	R(3)	
6	2976,44	33'587,4		21		
7	2976,85	33'582,8		8		
8	2977,21	33'578,7	33'580,5	22	R'(4)	
9	2977,57	33'574,7		8		
10	2977,93	33'570,6	33'570,8	35	R(2)	
11	2978,39	33'565,4		8		
12	2978,92	33'559,5	33'559,5	40	[R''(7)] R'(3)	
13	2979,38	33'554,3	33'554,5	12	R''(6)	
14	2979,88	33'548,6		28		
15	2980,07	33'546,5	33'545,8	28	[R''(5)] R(4)	Lignes fusionnées.
16	2980,62	33'540,3		15		Ligne distincte.
17	2981,00	33'536,0	33'535,5	33	R'(2)	Lignes fusionnées.
18	2981,14	33'534,5		33		
19	2982,10	33'523,7		22		
20	2982,68	33'517,2		8		
21	2982,97	33'513,9	33'514,0	18	R''(3)	
22	2983,19	33'511,4	33'512,8	19	Q(1)	
23	2983,53	33'507,6	33'508,5	12	R'(1)	
24	2983,82	33'504,3		11		
25	2984,11	33'501,1	33'500,8	12	Q(2)	
26	2984,28	33'499,2		11		
27	2984,66	33'494,9	33'492,8	18	Q(3)	
28	2985,04	33'490,7	33'492,5	20	R''(2)	
29	2985,38	33'486,8		18		
30	2985,76	33'482,6	33'483,8	17	P(1)	
31	2986,10	33'478,8	33'476,8	16	Q(4)	
32	2986,39	33'475,5	33'475,5	15	Q'(1)	
33	2986,61	33'473,0		8		
34	2986,99	33'468,8	33'469,5	20	Q'(2) [R''(1)]	
35	2987,35	33'464,8		6		
36	2987,59	33'462,1		7		
37	2987,85	33'459,2	33'460,5	15	Q'(3)	
38	2987,97	33'457,8		6		
39	2988,11	33'456,2	33'456,8	8	Q(5)	
40	2988,25	33'454,7		8		
41	2988,39	33'453,1		8		
42	2988,61	33'450,6	33'448,5	12	Q'(4)	
43	2988,87	33'447,7	33'446,8	12	P(2)	
44	2989,16	33'444,5	33'445,5	12	P'(1)	
45	2989,52	33'440,5		12		
46	2989,78	33'437,6		14		
47	2990,02	33'434,9	33'433,5	9	Q''(1) Q'(5)	
48	2990,24	33'432,4	33'432,8	9	Q(6)	
49	2990,43	33'430,3		8		
50	2990,55	33'428,9		8		
51	2990,72	33'427,0		7		
52	2990,86	33'425,5	33'425,5	8	Q''(2)	
53	2991,08	33'423,0		8		
54	2991,46	33'418,8	33'415,5	17	Q'(6)	
55	2992,09	33'411,7	33'413,5	17	Q''(3)	
56	2992,40	33'408,3	33'407,5	10	Q''(4) [P'(2)]	

BANDE F' (suite)

Nos	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc.	Inten- sité	Etats de rotation	Observations
57	2992,64	33'405,6	33'405,8	10	P(3)	Milieu de lignes élargies.
58	2992,83	33'403,5	33'404,0	11	P''(1) [Q(7)]	
59	2993,26	33'398,7		12		
60	2993,74	33'393,3	33'394,5	12	Q'(7)	
61	2994,12	33'389,1	33'387,5	9	Q''(5)	
62	2994,65	33'383,2		15		Milieu de lignes élargies et indistinctes
63	2995,24	33'376,6	(33'372,8)	14	Q(8)	
64	2995,92	33'369,0	33'370,5	8	P'(3) Q'(8)	
65	2996,65	33'360,9	33'360,8	8	P(4)	
66	2997,21	33'354,7		6		
67	2997,58	33'350,6		6		Lignes distinctes.
68	2997,87	33'347,3		6		
69	2998,31	33'342,4	33'343,5	7	Q'(9)	
70	2998,80	33'337,0	33'336,8	7	[Q''(2) Q(9)]	
71	2999,29	33'331,5	33'328,5	7	P'(4)	

BANDE F'

$$\begin{aligned}
 \nu_0 &= 33837,0 \text{ cm}^{-1} & B_0 + B_0' &= 34; & C_0 &= 2,0 & \nu_0' - \nu_0 &= 39,0 \text{ cm}^{-1} \\
 \nu_0' &= 33798,0 & B_1 + B_1' &= 31,5; & C_1 &= 1,5 & & \\
 \nu_0'' &= 33757,0 & B_2 + B_2' &= 31,5; & C_2 &= 2,0 & \nu_0'' - \nu_0' &= 41,0
 \end{aligned}$$

Nos	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc.	Inten- sité	Etats de rotation	Observations
1	2948,19	33'909,2	(33'912,0)	20	R(3)	Milieu de lignes élargies.
2	2948,66	33'903,8		30		
3	2948,99	33'900,0	33'900,0	30	R'(4)	Milieu de ligne élargie
4	2949,42	33'895,1		18		
5	2949,70	33'891,9	33'891,0	18	R(2)	Lignes floues.
6	2949,96	33'888,9		20		
7	2950,39	33'884,0		12		
8	2950,60	33'881,5	33'881,0	20	R''(8)	
9	2950,91	33'878,0	33'879,0	20	[R''(7)] R'(3)	
10	2951,24	33'874,2	33'874,0	20	R''(6)	Lignes floues.
11	2951,76	33'868,2		40		
12	2951,93	33'866,3	33'866,0	45	R(1)	
13	2952,26	33'862,5	33'864,5	20	R''(5)	
14	2952,50	33'859,7		10		
15	2952,85	33'855,7	33'855,0	20	R'(2)	Lignes distinctes mais élargies.
16	2953,37	33'849,8	33'851,0	22	R''(4)	
17	2953,65	33'846,6		22		
18	2953,91	33'843,6		8		
19	2954,26	33'839,6		8		
20	2954,57	33'836,0	33'833,5	21	R''(3)	Lignes distinctes mais élargies.
21	2954,97	33'831,4	33'833,0	18	Q(1) [R'(1)]	
22	2955,49	33'825,5	33'825,0	20	Q(2)	
23	2955,94	33'820,3		20		
24	2956,41	33'815,0	33'813,0	20	Q(3)	
25	2956,84	33'810,0	33'812,0	20	R''(2)	Lignes distinctes mais élargies.
26	2957,36	33'804,1	33'804,0	19	P(1)	
27	2957,64	33'800,9		19		
28	2957,90	33'797,9	33'797,0	19	Q(4)	
29	2958,26	33'793,8	33'795,0	12	Q'(1)	
30	2958,59	33'790,0	33'789,0	12	Q'(2)	

BANDE F' (suite)

Nos	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc.	Inten- sité	Etats de rotation	Observations
31	2958,90	33'786,5	33'786,5	12	R''(1)	Toutes les lignes sont élargies
32	2959,24	33'782,6		8		
33	2959,48	33'779,9	33'780,0	14	Q'(3)	
34	2959,91	33'775,0	33'777,0	11	Q(5)	
35	2960,39	33'769,3	33'768,0	11	Q'(4) [P(2)]	
36	2961,06	33'761,9		11		
37	2961,49	33'757,0		10		
38	2961,68	33'754,8	33'753,0	10	Q(6)	
39	2961,90	33'752,3	33'753,0	10	R''(1) Q'(5)	
40	2962,31	33'747,6		8		
41	2962,57	33'744,7	33'745,0	10	Q''(2)	
42	2962,88	33'741,1		7		
43	2963,14	33'738,2		7		
44	2963,57	33'733,3	33'733,0	11	Q''(3) [Q'(6)]	
45	2963,93	33'729,2	33'729,0	11	P'(2) [P(3)]	
46	2964,41	33'723,7	33'723,0	11	P''(1) [Q(7)]	
47	2964,91	33'718,0	33'717,0	11	Q''(4)	
48	2965,41	33'712,3	33'714,0	12	Q'(7)	
49	2965,82	33'707,7		8		
50	2966,23	33'703,0		8		
51	2966,57	33'699,2	33'697,0	9	Q'' 5)	
52	2967,21	33'691,9	33'693,0	7	Q'(8) Q(8)	
53	2967,82	33'685,0	33'686,0	7	P''(2)	
54	2968,19	33'680,8	33'681,0	7	P(4)	
55	2968,51	33'677,1		6		
56	2968,83	33'673,5	33'673,0	8	Q''(6)	
57	2969,20	33'669,3		8		
58	2969,64	33'664,3	33'663,0	8	Q'(9)	

BANDE F

$\nu_0 = 34032,1 \text{ cm}^{-1}$
 $B_0 + B_0' = 31$
;
 $C_0 = 1,7$
 $\nu_0' - \nu_0 = 43,1 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_0' = 33989,0$
»
 $B_1 + B_1' = 31,5$
;
 $C_1 = 1,2$

$\nu_0'' = 33948,0$
»
 $B_2 + B_2' = 31,5$
;
 $C_2 = 1,7$
 $\nu_0'' - \nu_0' = 41,0$
»

Nos	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc.	Inten- sité	Etats de rotation	Observations
1	2927,86	34'144,7	34'144,6	18	R 5)	
2	2928,52	34'137,0	34'134,8	10	R'(6)	
3	2929,05	34'130,8	34'128,9	19	R(4)	
4	2929,46	34'126,0		6		
5	2929,62	34'124,2		6		
6	2929,82	34'121,8		17		
7	2930,09	34'118,7		8		
8	2930,30	34'116,2	34'116,5	18	R'(5)	
9	2930,51	34'113,8		8		
10	2930,83	34'110,1	34'109,8	23	R(3)	
11	2931,06	34'107,4		8		
12	2931,20	34'105,8		8		
13	2931,45	34'102,9		14		
14	2931,61	34'101,0		15		
15	2931,81	34'098,7		16		
16	2931,97	34'096,8	34'095,8	30	R'(4)	
17	2932,22	34'093,9	34'093,8	15	R''(9)	

BANDE F (suite)

Nos	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc.	Inten- sité	Etats de rotation	Observations
18	2932,49	34'090,8	34'091,2	29	R''(8)	
19	2932,70	34'088,3	34'087,3	25	R(2)	
20	2932,88	34'086,2	34'085,2	14	R''(7)	
21	2933,11	34'083,6		30		
22	2933,25	34'081,9		30		
23	2933,52	34'078,8		20		
24	2933,66	34'077,2		20		Lignes fusionnées
25	2933,80	34'075,6	34'075,6	33	R''(6)	
26	2934,10	34'072,1	34'072,7	33	R'(3)	
27	2934,40	34'068,6		20		
28	2934,79	34'064,1	34'063,0	40	R''(5)	
29	2935,04	34'061,2	34'061,4	50	R(1)	
30	2935,22	34'059,1		38		Lignes fusionnées.
31	2935,49	34'055,9		30		
32	2935,83	34'052,0		20		
33	2936,13	34'048,5	34'047,2	35	R'(2)	
34	2936,52	34'044,0	34'046,8	30	R''(4)	Lignes fusionnées.
35	2936,82	34'040,5		20		
36	2937,14	34'036,8		25		Lignes fusionnées.
37	2937,32	34'034,7		45		
38	2937,62	34'031,2		30		
39	2937,96	34'027,3	34'028,7	20	Q(1)	
40	2938,10	34'025,7	34'027,7	25	R''(3)	
41	2938,31	34'023,3	34'021,9	26	Q(2)	Lignes fusionnées.
42	2938,56	34'020,4	34'019,3	20	R'(1)	
43	2938,77	34'017,9		25		
44	2939,11	34'014,0		12		
45	2939,38	34'010,9	34'011,7	35	Q(3)	
46	2939,75	34'006,6		28		
47	2939,89	34'005,0	34'004,2	28	R''(2)	
48	2940,19	34'001,5		20		Lignes fusionnées.
49	2940,30	34'000,2	33'999,4	20	P(1)	
50	2940,62	33'996,5	33'998,1	18	Q(4)	
51	2940,76	33'994,9		17		
52	2940,92	33'993,1		17		
53	2941,13	33'990,6		22		
54	2941,54	33'986,9	33'986,6	20	Q'(1)	
55	2941,81	33'982,8	33'981,8	20	Q'(2)	
56	2941,95	33'981,2	33'981,1	18	Q(5)	
57	2942,18	33'978,5	33'977,8	18	R''(1)	Lignes fusionnées.
58	2942,34	33'976,7		18		
59	2942,50	33'974,8	33'974,6	15	Q'(3)	
60	2942,75	33'971,9		23		
61	2943,05	33'968,5		18		
62	2943,42	33'964,2	33'965,0	17	Q'(4) [P(2)]	Lignes fusionnées.
63	2943,65	33'961,5	33'960,7	17	Q(6)	
64	2944,02	33'957,3	33'956,5	20	P'(1)	Lignes élargies mais distinctes.
65	2944,48	33'952,0	33'953,0	21	Q'(5)	
66	2944,89	33'947,2		17		
67	2945,07	33'945,2	33'944,6	16	Q''(1)	Lignes fusionnées.
68	2945,34	33'942,0		14		
69	2945,64	33'938,6	33'938,6	14	Q''(2) Q'(6)	
70	2945,96	33'934,9	33'936,9	15	Q(7)	Lignes assez distinctes.
71	2946,26	33'931,4		20		
72	2946,56	33'928,0	33'927,6	12	Q''(3)	
73	2946,74	33'925,9	33'923,8	13	P(3)	
74	2947,11	33'921,7	33'921,8	14	[P'(2)] Q'(7)	
75	2947,36	33'918,8		15		
76	2947,66	33'915,3	33'914,0	13	Q''(4) [P''(1)]	
77	2947,87	33'912,9		14		

7. Vérification des règles de combinaison. — Les tableaux montrent une bonne concordance entre les valeurs calculées et observées. Avant de discuter cette analyse, nous devons encore montrer que la numération des termes est correcte.

En désignant par F les valeurs des termes pour les états normaux des molécules et ceux pour les états activés par f , la règle de combinaison nous donne :

$$R(m) = f\left(m + \frac{1}{2}\right) - F\left(m - \frac{1}{2}\right)$$

$$P(m) = f\left(m - \frac{1}{2}\right) - F\left(m + \frac{1}{2}\right)$$

$$Q(m) = f\left(m + \frac{1}{2}\right) - F\left(m + \frac{1}{2}\right)$$

$F(m)$ et $f(m)$ étant des expressions de la forme :

$$F(m) = A_0 + B_0 \cdot m^2$$

$$f(m) = A' + B' \cdot m^2$$

nous obtenons :

$$R(m) - P(m-1) = f\left(m + \frac{1}{2}\right) - f\left(m - \frac{3}{2}\right) = 2 \cdot B' \cdot (2m - 1)$$

$$R(m) - Q(m) = F\left(m + \frac{1}{2}\right) - F\left(m - \frac{1}{2}\right) = 2 \cdot B_0 \cdot m$$

$$Q(m) - P(m) = f\left(m + \frac{1}{2}\right) - f\left(m - \frac{1}{2}\right) = 2 \cdot B' \cdot m$$

$$R(m) - Q(m-1) = Q(m) - P(m).$$

Ces relations sont très bien confirmées par les résultats. Ainsi pour la bande A nous avons :

$$R(2) - P(1) = 101,3, \quad 2B' = 33,8$$

$$R(3) - P(2) = 168,9, \quad 2B' = 33,8$$

$$R(4) - P(3) = 237,9, \quad 2B' = 33,9$$

$$R(5) - P(4) = 308,0, \quad 2B' = 34,2$$

$$R(6) - P(5) = 375,8, \quad 2B' = 34,1$$

et la valeur calculée pour $2B'$ est 34,1.

On a de même pour $R(m) - Q(m)$:

$$R(1) - Q(1) = 39,6, \quad 2B_0 = 39,6$$

$$R(2) - Q(2) = 75,0, \quad 2B_0 = 37,5$$

$$R(3) - Q(3) = 115,0, \quad 2B_0 = 38,3$$

$$R(4) - Q(4) = 152,3, \quad 2B_0 = 38,1$$

$$R(5) - Q(5) = 189,0, \quad 2B_0 = 37,9$$

$$R(6) - Q(6) = 225,3, \quad 2B_0 = 37,9$$

la valeur calculée pour $2B_0$ est 37,9.

Pour $Q(m) - P(m)$ nous trouvons :

$$\begin{aligned} Q(1) - P(1) &= 36,3, & 2B' &= 36,3 \\ Q(2) - P(2) &= 65,8, & 2B' &= 32,9 \\ Q(3) - P(3) &= 99,5, & 2B' &= 33,2 \\ Q(4) - P(4) &= 137,2, & 2B' &= 34,3 \\ Q(5) - P(5) &= 172,3, & 2B' &= 34,3 \end{aligned}$$

la valeur calculée pour $2B' = 34,1$.

Enfin pour la relation $R(m) - Q(m-1) = Q(m) - P(m)$:

$$\begin{aligned} R(2) - Q(1) &= 65,4 & \text{et} & & Q(2) - P(2) &= 65,8 \\ R(3) - Q(2) &= 103,1 & \text{et} & & Q(3) - P(3) &= 99,5 \\ R(4) - Q(3) &= 138,4 & \text{et} & & Q(4) - P(4) &= 137,2 \\ R(5) - Q(4) &= 170,8 & \text{et} & & Q(5) - P(5) &= 172,3 \end{aligned}$$

La même concordance se trouve pour toutes les autres bandes.

8. Résultats de l'analyse du spectre de rotation. — Le tableau suivant donne les origines ν_0 , ν_0' et ν_0'' aussi bien que les coefficients B et C pour les 21 bandes qui montrent une structure fine distincte.

Bande	ν_0	ν_0'	ν_0''	$\nu_0' - \nu_0$	$\nu_0'' - \nu_0'$	$B_0 + B_0'$	C_0	$B_1 + B_1'$	C_1	$B_2 + B_2'$	C_2
α	26990,2	26969,0		21,2		43	0,6	43	0,6		
A	28278,2	28235,0	28194,0	43,2	41,0	36	1,9	36,5	1,4	36,5	1,9
B'''	28461,1	28418,0		43,1		35	2,0	35,5	1,5		
B'	29104,1	29060,9	29019,9	43,2	41,0	35	1,9	35,5	1,4	35,5	1,9
B	29464,1	29421,0	29380,0	43,1	41,0	35	2,0	35,5	1,5	35,5	2,0
C'''	29631,1	29588,0	29547,0	43,1	41,0	34	1,85	34,5	1,35	34,5	2,0
C''	29976,6					34	2,0				
C'	30311,4	30267,3	30226,3	44,1	41,0	34	2,0	34,5	1,5	34,5	2,0
C	30630,1	30587,0	30546,0	43,1	41,0	34	1,85	34,5	1,35	34,5	1,85
D'''	30820,1	30778,5	30737,5	41,6	41,0	33	2,0	33,5	1,5	33,5	2,0
D''	31158,7	31119,4	31078,4	39,3	41,0	33	2,0	33,5	1,5	33,5	2,0
D'	31501,8	31458,7	31417,7	43,1	41,0	33	2,0	33,5	1,5	33,5	2,0
D	31771,1	31728,0	31687,0	43,1	41,0	33	1,8	33,5	1,3	33,5	1,8
E'''	31983,6	31943,2	31902,2	40,4	41,0	32	2,0	32,5	1,5	32,5	2,0
E''	32336,2	32296,3	32255,3	39,9	41,0	32	2,0	32,5	1,5	32,5	2,0
E'	32676,9	32639,1	32598,1	37,8	41,0	32	2,0	32,5	1,5	32,5	2,0
E	32900,0	32856,9	32815,9	43,1	41,0	32	1,7	32,5	1,2	32,5	1,7
F'''	33163,0	33126,5	33085,5	36,5	41,0	31	2,0	31,5	1,5	31,5	2,0
F''	33516,8	33478,5	33437,5	38,3	41,0	31	2,0	31,5	1,5	31,5	2,0
F'	33837,0	33798,0	33757,0	39,0	41,0	31	2,0	31,5	1,5	31,5	2,0
F	34032,1	33989,0	33948,0	43,1	41,0	31	1,7	31,5	1,2	31,5	1,7

Ce tableau nous montre :

1° Les bandes A jusqu'à F appartiennent au même groupe ; chacune de ces bandes est formée de triplets. Les intervalles des triplets restent les mêmes pour toutes les bandes. Aussi pour toutes les bandes principales on trouve :

$$\nu_0' - \nu_0 = 43,1 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \nu_0'' - \nu_0' = 41,0 \text{ cm}^{-1}.$$

Pour les bandes secondaires (' , '' , ''') des groupes E et F la différence $\nu_0' - \nu_0$ est un peu plus petite, tandis que $\nu_0'' - \nu_0'$ reste constante.

2° Les valeurs des coefficients $B_0 + B'$, $B_1 + B_1'$ et $B_2 + B_2'$ diminuent régulièrement de la bande A jusqu'à F. Pour chaque bande les valeurs sont diminuées d'une unité. Ces coefficients sont les mêmes pour les bandes principales aussi bien que pour les bandes secondaires correspondantes.

3° Les coefficients C_0 , C_1 et C_2 sont négatifs. La valeur moyenne est la même pour toutes les bandes A-F.

4° En comparant les différents coefficients on trouve :

$$\begin{aligned} B_0 + B_0' &= B_1 + B_1' - 0,5 & \text{et} & & C_0 &= C_1 - 0,5 \\ B_1 + B_1' &= B_2 + B_2' & \text{et} & & C_0 &= C_2. \end{aligned}$$

5° La bande α n'appartient pas au même groupe. Cette bande est formée de doublets. La séparation $\nu_0' - \nu_0$ est égale à $21,2 \text{ cm}^{-1}$. Les valeurs des coefficients sont :

$$B_0 + B_0' = 43, \quad B_1 + B_1' = 43, \quad C_0 = -0,6, \quad C_1 = -0,6.$$

Le fait que les bandes ont une séparation constante conduit à la conclusion que toutes les bandes A jusqu'à F appartiennent au même passage électronique. La séparation est donc indépendante de l'état de vibration des atomes dans la molécule.

MARIA GUILLERY⁽¹⁴⁾ a obtenu le même résultat dans son analyse des bandes d'émission de NO ; pour quatre bandes correspondant aux passages des vibrations $0 \rightarrow 2$, $0 \rightarrow 3$, $0 \rightarrow 4$, $1 \rightarrow 4$, elle a trouvé des doublets ayant les intervalles 119,9, 118,9, 118,6 et 118,6 cm^{-1} . La séparation est donc aussi dans ce cas d'origine électronique et elle est indépendante de l'état de vibration.

Les séparations des triplets $\nu_0' - \nu_0 = 43 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_0'' - \nu_0' = 41 \text{ cm}^{-1}$ sont presque symétriques.

Par ce fait le triplet de l'aldéhyde formique diffère de celui des éléments bivalents où $\nu_2 - \nu_1$ est deux fois plus grand que $\nu_3 - \nu_2$.

L'ordre de grandeur est le même pour les intervalles de l'aldéhyde formique (z , nombre d'électrons = $2 + 6 + 8 = 16$) et ceux du Mg ($z = 12$), où on a $\nu_2 - \nu_1 = 40,9$ et $\nu_3 - \nu_2 = 19,8 \text{ cm}^{-1}$ pour les premiers niveaux P.

La ressemblance de ces intervalles avec ceux que nous trouvons pour l'aldéhyde formique permettrait de supposer que dans la molécule de l'aldéhyde formique se trouvent deux électrons extérieurs (*électrons de valence moléculaire*) tournant autour de l'axe de symétrie AA' (c'est-à-dire C-O). Pour expliquer la séparation en triplets on pourrait appliquer la théorie de l'électron pivotant de UHLENBECK et

GOUDSMITH, ainsi qu'on l'a fait pour les spectres des éléments. Pour les spectres moléculaires une semblable application a déjà été essayée par HUND⁽³¹⁾, HULTHÉN⁽³⁰⁾ MECKE et KEMBLE⁽³⁸⁾.

En comparant les branches paraboliques dans les triplets, on voit qu'il existe certaines relations entre les coefficients B et C. Pour les deux premiers membres des triplets ν_0 et ν_0' nous trouvons que $B_1 + B_1'$ est plus grand que $B_0 + B_0'$, tandis que $B_1 - B_1'$ est plus petit que $B_0 - B_0'$. Nous avons les relations :

$$B_1 + B_1' = B_0 + B_0' + 0,5 \quad \text{et} \quad B_1 - B_1' = B_0 - B_0' - 0,5.$$

On en conclut que les valeurs initiales de B_0 et B_1 sont égales et que pour la molécule activée on a $B_1' = B_0' + 0,5$.

Pour le troisième membre du triplet ν_0'' nous trouvons :

$$B_2 + B_2' = B_0 + B_0' + 0,5 \quad \text{et} \quad B_2 - B_2' = B_0 - B_0'.$$

Ces relations nous donnent pour la molécule normale $B_2 = B_0 + 0,25$ et pour la molécule activée $B_2' = B_0' + 0,25$. Il existe donc pour la molécule deux termes initiaux $F_1(m)$ et $F_2(m)$ et trois termes finaux $f_1(m)$, $f_2'(m)$ et $f_3(m)$; entre lesquels existent les relations suivantes :

états initiaux molécule normale	états finaux molécule activée
$F_1(m) = A_1 + B_0 m^2$	$f_1(m) = A_1' + B_0' \cdot m^2$
$F_2(m) = A_2 + (B_0 + 0,25) \cdot m^2$	$f_2'(m) = A_2' + (B_0' + 0,5) \cdot m^2$
	$f_3(m) = A_3' + (B_0' + 0,25) \cdot m^2$

nous avons :

$$\begin{aligned} \nu_0 &= A_1' - A_1 \\ \nu_0' &= A_2' - A_1 \\ \nu_0'' &= A_3' - A_2 \end{aligned}$$

La valeur numérique de $\nu_0' - \nu_0$ et $\nu_0'' - \nu_0'$ donne donc :

$$A_1' - A_2' = 43 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad A_2' - A_3' + A_2 - A_1 = 41 \text{ cm}^{-1}.$$

Les branches R, P, Q correspondent aux passages $F_1(m) \rightarrow f_1(m')$.

» » R', P', Q' » » » $F_1(m) \rightarrow f_2'(m')$.

» » R'', P'', Q'' » » » $F_2(m) \rightarrow f_3(m')$.

Les paraboles R'', P'', Q'' se développent parallèlement aux paraboles R, P, Q, tandis que pour les états de rotation plus élevés R', P', Q' se rapprochent des paraboles R, P, Q.

La séparation des triplets est donc presque indépendante de l'état de rotation de la molécule ; elle appartient au type III d'après la nomenclature de MECKE⁽⁴²⁾ et à la classe I d'après BURGE⁽³⁹⁾.

Le sens physique de cette indépendance de la séparation de l'état de rotation de la molécule est que le triplet est d'origine électronique.

Nous pouvons donc calculer les valeurs des coefficients $B_0, B_0', B_1, B_1', B_2, B_2',$

pour toutes les bandes. Le tableau qui suit donne ces valeurs pour les bandes principales A-F. Pour les bandes secondaires les coefficients ont les mêmes valeurs que pour les bandes principales correspondantes.

Bande A.	$B_0 = 18,95$	$B_0' = 17,05$
	$B_1 = 18,95$	$B_1' = 17,55$
	$B_2 = 19,20$	$B_2' = 17,30$
Bande B.	$B_0 = 18,50$	$B_0' = 16,50$
	$B_1 = 18,50$	$B_1' = 17,00$
	$B_2 = 18,75$	$B_2' = 16,75$
Bande C.	$B_0 = 17,925$	$B_0' = 16,075$
	$B_1 = 17,925$	$B_1' = 16,575$
	$B_2 = 18,175$	$B_2' = 16,325$
Bande D.	$B_0 = 17,40$	$B_0' = 15,60$
	$B_1 = 17,40$	$B_1' = 16,10$
	$B_2 = 17,65$	$B_2' = 15,40$
Bande E.	$B_0 = 16,85$	$B_0' = 15,15$
	$B_1 = 16,85$	$B_1' = 15,65$
	$B_2 = 17,10$	$B_2' = 15,40$
Bande F.	$B_0 = 16,35$	$B_0' = 14,65$
	$B_1 = 16,35$	$B_1' = 15,15$
	$B_2 = 16,60$	$B_2' = 14,90$

9. Influence de la vibration des atomes sur la rotation de la molécule. — La figure 11 montre la relation entre les valeurs des coefficients et les états de vibration des atomes dans la molécule.

On remarque que les coefficients des bandes A jusqu'à F diminuent régulièrement.

Les bandes A-F correspondent aux états successifs de vibration des atomes dans la molécule; en indiquant le nombre de quanta de vibration par p , une bande d'absorption correspond au passage de l'état de vibration normal p_0 à l'état activé p' . Ainsi les bandes A-F correspondent aux valeurs successives de la différence $p' - p_0$.

Nous avons trouvé que les coefficients B sont des fonctions linéaires de $p' - p_0$. On peut donc écrire :

$$B_{p'} - p_0 = B_0 \cdot [1 - \alpha(p' - p_0)] = B_0 - \alpha B_0(p' - p_0)$$

où α est une constante.

Cette relation correspond exactement au calcul théorique pour les molécules biatomiques fait par KRATZER. D'après cet auteur l'énergie d'une molécule biatomique

présentant en même temps une vibration des atomes de nombre quantique p et une rotation de la molécule d'ordre m est égale à :

$$W = E_v + E_r = p \cdot h \cdot c \cdot \alpha_0 (1 - x \cdot p) + \frac{h^2}{8\pi^2 J_0} \cdot m(m+1) [1 - m(m+1)n^2] - m(m+1) \cdot p \cdot h \cdot \xi + \dots$$

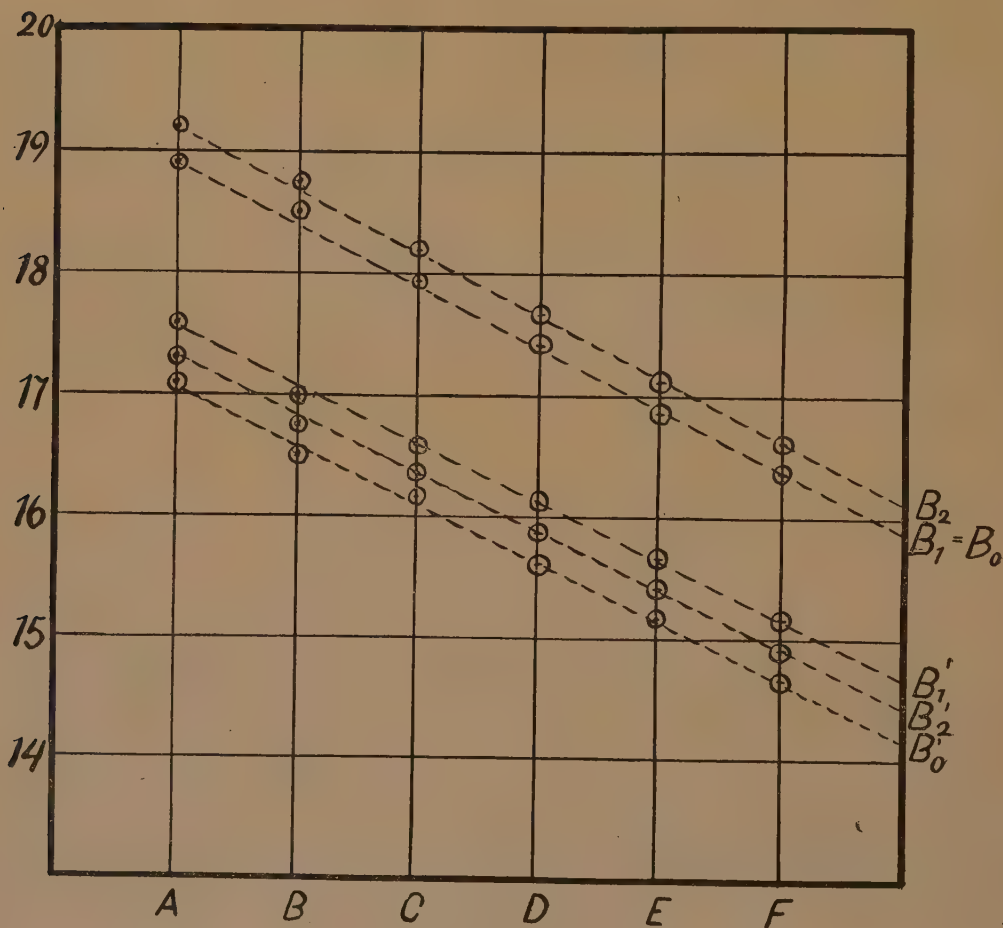


Fig. 11.

où p = nombre de quanta de vibration,
 m = nombre de quanta de rotation,
 $c = 3 \times 10^{10}$,
 α_0 = la fréquence de vibration en cm^{-1} ,
 x = le degré d'anharmonicité de la vibration.

u a la valeur :

$$u = \frac{h}{4\pi^2 \cdot \alpha_0 \cdot J_0} = \frac{2B_0 \cdot c}{\alpha_0}; \quad B_0 = \frac{h}{8\pi^2 \cdot J_0 \cdot c}$$

où B_0 est le coefficient dans l'état sans vibration.

La constante ξ s'exprime par :

$$\xi = \frac{3}{2} \cdot \alpha_0 \cdot u^2 (1 + 2b + \dots) = \frac{6B_0^2}{\alpha_0} \cdot c (1 + 2b + \dots).$$

Ici b est une constante qui provient du développement en série de l'énergie potentielle de vibration. Elle peut être calculée au moyen de la valeur de x . La relation entre x et b est donnée par la formule :

$$x = \frac{3}{2} \cdot u (1 + 5b + c + \frac{5}{2}b^2 + \dots).$$

Généralement b est plus petit que 0,05. Ainsi pour H_2 on a $b = 0,04$.

Les atomes étant dans l'état de vibration p , l'énergie de rotation de la molécule est donnée par :

$$E_r^p = m(m+1) [B_0 \cdot h \cdot c - p \cdot h \cdot \xi] - m^2(m+1)^2 \cdot B_0 \cdot c \cdot u^2 + \dots$$

ou

$$E_r^p = m(m+1) \cdot B_0 \cdot h \cdot c \left[1 - \frac{6p \cdot B_0}{\alpha_0} \right] - \dots$$

Nous trouvons donc pour le coefficient B_p :

$$B_p = B_0 \left[1 - 6 \cdot p \cdot \frac{B_0}{\alpha_0} \right]$$

Ainsi nous obtenons pour la constante a la valeur théorique :

$$a = \frac{6 \cdot B_0}{\alpha_0}.$$

Pour une molécule passant de l'état de vibration p_0 à l'état p' le coefficient B s'exprime par :

$$B_{p' - p_0} = B_{p'} + B_{p_0} = B_0'(1 - \alpha'p') + B_0(1 - \alpha_0p_0) = B_0 + B_0' - \alpha_0p_0 \cdot B_0 - \alpha'p'B_0'.$$

Pour la fréquence d'une ligne dans le spectre de rotation on a l'expression générale :

$$\frac{R(m)}{P(m)} \left\{ \frac{1}{\lambda} = \nu_{0p' - p_0} + [B_0(1 - \alpha_0p_0) + B_0'(1 - \alpha'p')]m + [B_0'(1 - \alpha_0p_0) - B_0(1 - \alpha'p')]m^2 \right.$$

$$\left. Q(m) \frac{1}{\lambda} = \nu_{0p' - p_0} + [B_0'(1 - \alpha_0p_0) - B_0(1 - \alpha'p')]m - [B_0'(1 - \alpha_0p_0) - B_0(1 - \alpha'p')]m^2 \right.$$

où

$$B_0 = \frac{h}{8\pi^2 J_0 \cdot c} = \frac{27,7 \times 10^{-40}}{J_0} \quad \text{et} \quad B_0' = \frac{h}{8\pi^2 J' \cdot c} = \frac{27,7 \cdot 10^{-40}}{J'}.$$

Ce résultat est bien conforme avec les résultats obtenus pour les molécules biatomiques. RICHARDSON ⁽⁴⁶⁾ l'a confirmé pour la structure des bandes d'hydrogène.

Nous trouvons dans le travail de T. HORI ⁽²⁸⁾ une confirmation du même résultat. HORI a examiné le spectre d'émission de l'hydrogène moléculaire dans l'ultraviolet extrême $\lambda = 1248,8 - 1027 \text{ \AA}$. Il trouve pour une série d'états de vibration successifs dans la molécule normale de H_2 la relation :

$$B_p = B_0 - 2,7 \cdot p = 57,8 - 2,7 \cdot p.$$

La fréquence de la vibration pour la molécule normale est égale à $\alpha_0 = 4415 \text{ cm}^{-1}$. En introduisant cette valeur dans notre formule nous trouvons :

$$B_p - B_0 = \frac{6 \cdot B_0^2 \cdot p}{\alpha_0} = B_0 - 4,5 \cdot p.$$

La concordance n'est pas bonne, mais l'ordre de grandeur est le même.

Nous trouvons une autre confirmation de la même théorie dans le travail de MARIA GUILLERY ⁽¹⁴⁾ : sur la structure du troisième groupe positif de l'azote (NO). En employant les résultats de ce travail (confer. les tableaux), nous trouvons pour la molécule activée qu'on obtient pour les états de vibration successifs $p = 2, 3, 4$ les relations linéaires :

$$b_1^p = b_1^0 - 0,015 \cdot p = 1,695 - 0,015 \cdot p$$

et

$$b_2^p = b_2^0 - 0,015 \cdot p = 1,662 - 0,015 \cdot p$$

pour la molécule normale on a :

$$B_0^p = B_0 - 0,010 \cdot p = 1,971 - 0,010 \cdot p.$$

Les fréquences de vibration pour la molécule normale et la molécule activée sont égales à :

$$\alpha_0 = 2345,1 - 14,4 \cdot p_0 \quad \text{et} \quad \alpha' = 1888 - 13,8 \cdot p'.$$

Pour la molécule normale notre formule donne :

$$B_0^p = B_0 - \frac{6 \cdot B_0^2 \cdot p}{\alpha_0} = 1,971 - \frac{6 \cdot B_0^2 \cdot p}{2345} = 1,971 - 0,011 \cdot p,$$

et pour la molécule activée :

$$b_1^p = 1,695 - 0,009 \cdot p.$$

La concordance entre les résultats calculés et les valeurs observées est donc très bonne.

Cependant, la molécule de l'aldéhyde formique est une molécule en Y formée de 4 atomes. Elle est donc une molécule trop compliquée pour permettre l'emploi des résultats théoriques que nous avons donnés ci-dessus. Il est dans ce cas particulièrement difficile de déterminer la fréquence de la vibration α . Nous reviendrons

sur cette question dans le chapitre où nous donnons la discussion des états de vibration pour la molécule d'aldéhyde formique.

Le résultat expérimental est donc que les coefficients B décroissent linéairement avec les états de vibration. Et qu'on a pour les molécules normales (B_0 , B_1 et B_2) les relations :

$$B_{p_0} = B_0 - 0,52 \cdot p_0$$

et pour les molécules activées :

$$B'_{p'} = B' - 0,48 \cdot p' ;$$

ces formules s'appliquent aux bandes A-F qui correspondent aux valeurs successives des quanta p' et p_0 des états de vibration.

Nous obtenons maintenant pour les bandes A-F les formules générales pour les lignes d'absorption des branches R, P, Q :

$$\begin{aligned} \left. \begin{array}{l} R(m) \\ P(m) \end{array} \right\} \nu &= \nu_{0p'-p_0} + [B_0 + B' - 1,0 \cdot (p' - p_0)] \cdot m + [B' - B_0 + 0,04 \cdot (p' - p_0)] \cdot m^2 \\ Q(m) \quad \nu &= \nu_{0p'-p_0} + [B' - B_0 + 0,04(p' - p_0)] \cdot m + [B' - B_0 + 0,04 \cdot (p' - p_0)] \cdot m^2. \end{aligned}$$

Ainsi pour la bande A pour laquelle nous supposons $p' - p_0 = 0$, on a :

$$B_0 + B'_0 = 36,0 \quad \text{et} \quad B' - B_0 = -1,9$$

et pour la bande F où $p' - p_0 = 5$, nous calculons en employant la formule ci-dessus :

$$B_0 + B'_0 - 1,0(p' - p_0) = 31,0 \quad \text{et} \quad B' - B_0 + 0,04(p' - p_0) = -1,7.$$

La mesure du spectre donne pour le coefficient de m 31,0 et pour le coefficient de m^2 1,7, c'est-à-dire, exactement les mêmes valeurs que nous avons calculées. Il est remarquable que les branches R et P varient de bande à bande, tandis que les branches Q sont presque les mêmes pour toutes les bandes.

Dans certains cas les branches Q peuvent être caractérisées par ce résultat important.

10. Deuxième rotation de la molécule. Calcul des moments d'inertie. —

Nous avons vu que les coefficients B_0 et B'_0 s'expriment par :

$$B_0 = \frac{h}{8\pi^2 \cdot c} \left(\frac{1}{J_0} - \frac{1}{K_0} \right); \quad B'_0 = \frac{h}{8\pi^2 \cdot c} \left(\frac{1}{J'} - \frac{1}{K_0} \right)$$

et

$$C_0 = B'_0 - B_0 = \frac{h}{8\pi^2 \cdot c} \left(\frac{1}{J'} - \frac{1}{J_0} \right).$$

Le fait que $B'_0 - B_0$ est négatif montre que le moment d'inertie pour la molécule activée J' est plus grand que dans la molécule normale. Nous avons supposé

que le moment d'inertie correspond à la rotation de la molécule autour de l'axe de symétrie AA', il est donc égal à :

$$J = 2m \cdot r^2 = 2 \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} \cdot r^2.$$

Cette relation montre que dans l'état excité la distance $2r$ entre les deux atomes d'hydrogène croît.

Pour calculer les moments d'inertie J_0 et J' , il faut connaître la valeur du moment K_0 . On peut calculer ce moment d'après la deuxième structure très fine des bandes, qui correspond à la rotation de la molécule autour d'un axe perpendiculaire à AA' et qui est représentée par les branches R(r), P(r) et Q(r).

La figure 7 donne un agrandissement d'une partie de la bande E entre $\lambda = 3035,84$ R(1) et $\lambda = 3027,50$ R'(7). Les lignes blanches sont des lignes d'absorption R(1), R(2), R(3), R(4), R(5); R'(3), R'(4), R'(5), R'(6), R'(7), R''(4), R''(5), R''(6) et R''(7) correspondant à la rotation autour de l'axe de symétrie.

On voit que chacune des lignes a un bord net vers les ondes plus courtes, tandis qu'elles sont dégradées vers le rouge. Cela est particulièrement net pour les lignes R'(6), R'(4) et R'(5).

Entre plusieurs lignes on voit des suites de raies fines. Il en est ainsi entre R(3) et R'(4), entre R'(4) et R''(7) et entre R(4) et R'(5). Le tableau qui suit donne les mesures pour quelques-unes de ces lignes :

λ en air	$\frac{1}{\lambda}$ vac.	$\Delta \frac{1}{\lambda}$	λ en air	$\frac{1}{\lambda}$ vac.	$\Delta \frac{1}{\lambda}$
R(4) 3029,20	33'002,4		R(3) 3031,01	32'982,7	
3029,46	32'999,6	2,8	3031,34	979,1	3,6
3029,64	997,6	2,0	3031,60	976,3	2,8
3029,82	995,7	1,9	3031,83	973,8	2,5
3029,97	994,1	1,6	3032,09	970,8	3,0
3030,20	991,6	2,5	3032,24	969,4	1,4
R'(5) 3030,40	989,4	2,2	R'(4) 3032,47	966,9	2,5

On ne réussit pas à mesurer plus de 4-5 membres de cette rotation de deuxième espèce. Puisque les membres se superposent aux lignes des branches R, P ou Q de la première rotation. L'analyse de cette deuxième rotation est très difficile.

La dégradation vers le visible des lignes de la première rotation est due au fait que les lignes des branches Q(r) de la seconde rotation fondent ensemble.

La valeur de $\sigma = \beta' - \beta_0$ est donc très petite. Une première approximation nous donne pour les paraboles R(r) et P(r) les expressions :

$$\begin{aligned} \nu &= \nu_0 + (\beta_0 + \beta') \cdot r + \dots & \text{R}(r) \\ \nu &= \nu_0 - (\beta_0 + \beta') \cdot r + \dots & \text{P}(r) \end{aligned}$$

D'après ces expressions les raies de la deuxième rotation sont équidistantes. La valeur de $\Delta \frac{1}{\lambda}$ est donc égale à $\beta_0 + \beta'$, ou β' étant presque égal à β_0 , on a :

$$\Delta \frac{1}{\lambda} = 2\beta_0 = \frac{h}{4\pi^2 \cdot c \cdot K_0} = \frac{55,3 \times 10^{-40}}{K_0}.$$

La mesure d'un grand nombre de lignes de la deuxième rotation dans des bandes différentes nous a donné la valeur moyenne de $\Delta \frac{1}{\lambda} = 2,4 \text{ cm}^{-1}$. Le moment d'inertie K_0 est donc égal à $23 \cdot 10^{-40}$. On ne doit pas considérer cette valeur comme très exacte. Mais la vraie valeur se trouve certainement comprise entre les limites $20 \cdot 10^{-40}$ et $26 \cdot 10^{-40}$. Nous pouvons maintenant calculer le moment d'inertie J_0 aussi bien que la structure de la molécule de l'aldéhyde formique.

Nous avons vu ci-dessus que les coefficients B_0 et B' sont égaux à :

$$B_0 = \frac{h}{8\pi^2 \cdot c} \left(\frac{1}{J_0} - \frac{1}{K_0} \right) \quad \text{et} \quad B' = \frac{h}{8\pi^2 \cdot c} \left(\frac{1}{J_0'} - \frac{1}{K_0'} \right).$$

En portant la valeur calculée pour K_0 dans ces expressions, nous pouvons calculer J_0 et J' :

$$B_0 = \frac{27,7 \cdot 10^{-40}}{J_0} = 0,04 \cdot 27,7,$$

$$J_0 = \frac{27,7 \cdot 10^{-40}}{B_0 + 1,1}.$$

Pour la première bande A nous avons trouvé deux valeurs initiales différentes et trois valeurs finales pour le coefficient B. Ainsi nous calculons pour la molécule normale deux moments d'inertie différents :

$$J_0 = \frac{27,7 \cdot 10^{-40}}{18,95 + 1,1} = 1,38 \cdot 10^{-40}$$

et

$$J_1 = \frac{27,7 \cdot 10^{-40}}{19,20 + 1,1} = 1,36 \cdot 10^{-40}$$

et pour la molécule excitée les trois valeurs :

$$J_0' = \frac{27,7 \cdot 10^{-40}}{17,05 + 1,1} = 1,53 \cdot 10^{-40}$$

$$J_1' = \frac{27,7 \cdot 10^{-40}}{17,55 + 1,1} = 1,49 \cdot 10^{-40}$$

$$J_2' = \frac{27,7 \cdot 10^{-40}}{17,30 + 1,1} = 1,51 \cdot 10^{-40}.$$

Le moment d'inertie J correspond à la rotation de la molécule autour de l'axe de symétrie. Il est égal à $2 \times 1,66 \cdot 10^{-40} \cdot r^2$, où r est la distance des atomes H de l'axe. Nous pouvons donc calculer la distance entre les deux atomes d'hydrogène :

$$\text{pour la molécule normale} \quad \left\{ \begin{array}{l} 2r_0 = 1,28 \cdot 10^{-8} \text{ cm.} \\ 2r_1 = 1,27 \cdot 10^{-8} \text{ cm.} \end{array} \right.$$

$$\text{pour la molécule excitée} \quad \left\{ \begin{array}{l} 2r_0' = 1,35 \cdot 10^{-8} \text{ cm.} \\ 2r_1' = 1,33 \cdot 10^{-8} \text{ cm.} \\ 2r_2' = 1,34 \cdot 10^{-8} \text{ cm.} \end{array} \right.$$

La distance entre les deux atomes H est donc plus grande dans la molécule excitée que dans la molécule normale.

11. Modèle de la molécule HCHO. — D'abord nous allons comparer les valeurs pour J et $2r$ avec celles trouvées pour la molécule H_2 et la molécule H_2O .

Les mesures récentes de RICHARDSON ⁽⁶⁾ ont donné pour la molécule normale H_2 (état de quanta $n = 4$) :

$$J_0 = 0,78 \cdot 10^{-40}, \quad 2r_0 = 1,005 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

pour le premier état activé (état de quanta $n = 2$) :

$$J_1 = 0,96 \cdot 10^{-40}, \quad 2r_1 = 1,086 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

pour le cinquième état activé ($n = 6$) :

$$J_5 = 1,13 \cdot 10^{-40}, \quad 2r_5 = 1,180 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Pour la molécule d'eau ⁽⁹⁾ l'étude du spectre d'absorption infrarouge a donné pour le moment d'inertie qui correspond à la rotation autour de l'axe de symétrie $J_0 = 0,93 \cdot 10^{-40}$. Les deux autres moments d'inertie sont égaux à $K_0 = 2,29 \cdot 10^{-40}$ et $L_0 = 3,27 \cdot 10^{-40}$. Au moyen de ces mesures F. HUND ⁽³¹⁾ a calculé un modèle de la molécule H_2O , dont l'angle est égal à 64° , la distance entre les deux atomes H-H est égale à $1,09 \cdot 10^{-8}$ cm et la distance entre O — H est égale à $1,03 \cdot 10^{-8}$ cm.

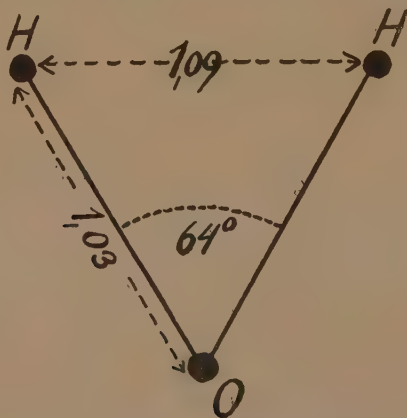


Fig. 12. — Modèle de la molécule H_2O .

Pour ce modèle on calcule que le moment électrique est égal à $\mu = 2 \cdot 10^{-18}$; valeur correspondant bien aux mesures.

Pour la molécule H_2S F. HUND a donné pour l'angle la valeur 62° , pour la distance H-S $= 1,25 \cdot 10^{-8}$ cm et pour H-H $= 1,29 \cdot 10^{-8}$ cm.

Pour calculer un modèle de la molécule d'aldéhyde formique, on doit connaître l'angle entre les deux lignes de jonction C-H. Les moments d'inertie ne donnent pas la valeur de cet angle. Il faudrait de plus connaître le moment électrique de la molécule.

Le moment d'inertie K est égal à :

$$2m_3 \cdot r_3^2 + m_1 \cdot r_1^2 + m_2 \cdot r_2^2 = 23 \cdot 10^{-40}$$

on a la relation :

$$2m_3 \cdot r_3^2 + m_1 \cdot r_1^2 = m_2 \cdot r_2^2.$$

Les masses des atomes étant :

$$m_3 = 1,66 \cdot 10^{-24}$$

$$m_1 = 12 \cdot 1,66 \cdot 10^{-24}$$

$$m_2 = 16 \cdot 1,66 \cdot 10^{-24}$$

En supposant l'angle γ égal à 60° (pour fixer une valeur de même grandeur que les angles des molécules H_2O et H_2S) nous calculons :

$$r_1 = 0,51 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

$$r_2 = 0,58 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

c'est-à-dire, la molécule aura les dimensions :

$$\text{H} - \text{H} = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

$$\text{C} - \text{H} = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

$$\text{C} - \text{O} = 1,09 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

En supposant l'angle γ égal à 90° , on trouve :

$$\text{H} - \text{H} = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

$$\text{C} - \text{H} = 0,92 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

$$\text{C} - \text{O} = 1,24 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Les distances ainsi trouvées entre C et O sont en bonne concordance avec les mesures de la molécule normale CO. Les mesures antérieures dans l'infrarouge de BURMEISTER ⁽⁶⁾ ont donné pour le moment d'inertie de CO la valeur $14,6 \cdot 10^{-40}$; et les mesures plus récentes très exactes de Cl. SCHAEFER et B. PHILIPPS ⁽⁴⁷⁾ ont donné la valeur $14,8 \cdot 10^{-40}$. Le spectre d'émission visible de CO (bandes d'Ångström) donne pour la molécule normale de moment d'inertie égal à $14,26 \cdot 10^{-40}$ et pour la molécule activée $17,31 \cdot 10^{-40}$ (HULTHÉN ⁽²⁹⁾, McLENNAN, SMITH and PETERS ⁽³⁸⁾). Au moyen de ces mesures on calcule la distance C-O dans la molécule normale d'oxyde de carbone, elle est $1,155 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$

Comme on le voit c'est justement une valeur située entre les deux valeurs que nous avons calculée pour la distance C-O dans la molécule de l'aldéhyde formique.

Dans la molécule CO_2 la distance C-O est égale à $1,02 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$ Mais la molécule CO_2 a dans sa forme linéaire une structure particulière comme l'ont montré sa neutralité électrique (ZAHN ⁽⁵²⁾), sa chaleur spécifique (EUCKEN ⁽¹⁰⁾), et son analyse à l'état solide, au moyen des rayons X (KEESOM et de SMEDT ⁽³⁵⁾) et MARK ⁽⁴¹⁾.

La distance entre les atomes C et O dans la molécule HCHO aussi bien que dans la molécule CO et CO₂ est plus petite que la somme des rayons des deux atomes. On a d'après BRAGG et BOHR pour l'atome O $\frac{\sigma}{2} = 0,65$ et pour C $\frac{\sigma}{2} = 0,77$, leur somme est égale à $1,42 \cdot 10^{-8}$ cm. Ce résultat montre que les deux noyaux sont entourés d'orbites d'électrons communs.

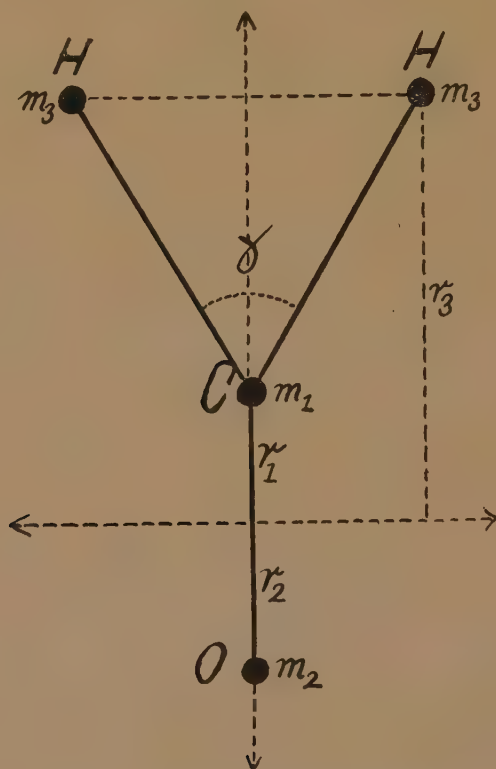


Fig. 13. — Modèle de la molécule HCHO

12. Etats des électrons de l'aldéhyde formique et de l'oxyde de carbone. Relation avec les atomes C et O. — Nous avons montré ci-dessus que toutes les bandes A — F correspondent aux passages de la molécule d'aldéhyde formique de deux états normaux F_1 et F_2 , à trois états activés f_0, f_1, f_2 . Les triplets observés correspondent aux trois passages : $\nu_0 = F_1 \rightarrow f_0$; $\nu' = F_1 \rightarrow f_1$; et $\nu_0'' = F_2 \rightarrow f_2$. Nous avons montré que les séparations $\nu_0' - \nu_0 = 43$ et $\nu_0'' - \nu_0' = 41$ cm⁻¹ sont indépendantes des états de vibration et des états de rotation de la molécule. Elles sont donc produites par les différents mouvements électroniques. La théorie moderne sur la structure de la molécule développée dans les dernières années par BIRGE, CURTIES, HENRI, HUND, MECKE, MULLIKEN et d'autres auteurs, suppose qu'une molécule est formée d'un noyau interne contenant les noyaux des atomes et les électrons

internes, et d'un petit nombre d'électrons externes entourant cet ensemble. Nous pouvons appeler avec V. HENRI ces électrons externes « *électrons de valence moléculaire* ».

Considérons la molécule CO. Pour l'état normal et le premier état activé des atomes C et O nous avons la distribution suivante des électrons :

Atomes normaux	K		L		Atomes activés	K		L		M	Ligne de résonance		Première énergie d'activation
	1 ₁	2 ₁	2 ₂			1 ₁	2 ₁	2 ₂					
	s	2s	2p			s	2s	2p	3s		λ vide	cm ⁻¹	
C	2	2	2		C*	2	2	1	1		1658,13	60308,9	171'900 cal.
O	2	2	4		O*	2	2	3	1		1355,7	73760	210'200 »

Dans la molécule CO nous avons les deux noyaux C et O avec leurs électrons K et puis 10 électrons L. On doit supposer que 8 de ces électrons forment un système stable ayant vraisemblablement quatre 2₁ électrons et quatre 2₂ électrons. Il reste donc seulement deux 2₂ électrons (c'est-à-dire 2_p) qui sont liés d'une manière lâche. Ces deux électrons se trouvent probablement au niveau 3₁. Le schéma de la distribution des électrons dans la molécule CO est donc :

Molécule normale	K		L		M	Premier état d'activation	K		L		M	N	Bande de résonance		Première énergie d'activation
	1 ₁	2 ₁	2 ₂	3 ₁			1 ₁	2 ₁	2 ₂	3 ₁			λ	$\frac{1}{\lambda}$	
CO	4	4	4	2	CO*		4	4	4	1	1		2060,8	48509,3	138'250 cal.

La distribution ressemble donc beaucoup à celle du Mg :

Molécule normale	K		L		M	Atome activé	K		L		M	N	Première ligne de résonance		Energie d'activation
	1 ₁	2 ₁	2 ₂	3 ₁			1 ₁	2 ₁	2 ₂	3 ₁			λ	$\frac{1}{\lambda}$	
Mg	2	2	6	2	Mg*		2	2	6	1	1		4571,33	21869,5	62'330 cal.

Nous supposons donc que les deux électrons de valence de la molécule se trouvent à un niveau d'énergie plus élevé que dans les atomes C et O qui forment la molécule. Cette supposition est basée sur la loi générale trouvée par V. HENRI et

R. WURMSER (7) que l'énergie d'activation est plus petite pour une molécule que pour chacun des atomes qui forment la molécule.

Nous avons ainsi pour la molécule CO la première énergie d'activation (bande de résonance) égale à 138'250 cal. pro mol. gr., alors que pour l'atome C on a 171'900 et pour O 210'200 cal.

Ce résultat exprime que dans les atomes C et O l'énergie d'activation correspond au passage d'un électron du niveau 2_2 au niveau 3_1 , tandis que pour la molécule CO elle correspond au passage du niveau 3_1 à 4_2 ; dans ce dernier cas l'énergie doit être plus petite que dans le premier.

En se basant, dans cette hypothèse, sur la structure des molécules on peut chercher à assimiler les spectres de bandes moléculaires à des spectres atomiques.

La distribution des états électroniques différents a été étudiée ces dernières années pour un certain nombre de molécules biatomiques; par exemple pour les molécules H_2 , He_2 , N_2 , O_2 , NO et CO. On peut classer les états électroniques d'après la formule de RYDBERG-RITZ et l'on a comme pour les atomes des états S, P, D, F, etc. Pour les molécules plus compliquées on manque jusqu'à présent de recherche sur ce sujet. Cependant les études des spectres SO_2 , NO_2 , Cl_2 , CS_2 , C_6H_5CHO etc. faites les dernières années dans le laboratoire de V. Henri ont montré qu'une telle analyse est possible même pour les molécules polyatomiques.

Dans le spectre de l'aldéhyde formique nous avons deux différents états électroniques, un premier correspondant à la bande α et un deuxième correspondant à toutes les bandes A-F. D'abord nous avons à analyser la structure des bandes.

Les bandes des différentes molécules sont formées de singulets, doublets, triplets ou multiplets, et on doit chercher à comparer les séparations trouvées pour les molécules avec celles des spectres atomiques.

Du fait que les bandes de l'aldéhyde formique sont formées de triplets il faut conclure que la molécule possède deux, quatre ou six électrons de valence. En supposant qu'il y en a deux on peut assimiler le spectre à celui du Mg. Les alcalino-terreux ayant deux électrons de valence donnent des triplets pour la série $^3S - ^3P_{0, 1, 2}$ et l'on trouve en effet un parallélisme entre la série principale du Mg et les triplets de l'aldéhyde formique.

Si nous supposons que la molécule possède dans l'état initial deux moments d'inertie peu différents: $J_0 = 1,38 \cdot 10^{-40}$ et $J_1 = 1,36 \cdot 10^{-40}$, correspondant tous deux au même état électronique, nous avons pour les termes initiaux les deux expressions:

$$F_1 = A_1 + B_0 \cdot m^2 \quad \text{et} \quad F_2 = A_1 + (B_0 + 0,25) \cdot m^2$$

et nous obtenons les trois états activés:

$$f_0 = a_0 + (b - 0,25) \cdot m^2$$

$$f_1 = a_1 + (b + 0,25) \cdot m^2$$

$$f_2 = a_2 + b \cdot m^2$$

et la séparation est égale à :

$$f_1 - f_0 = 43,2 \text{ cm}^{-1}$$

$$f_2 - f_1 = 41,0 \text{ cm}^{-1}.$$

Pour l'atome de Mg on a :

$$^3P_0 - ^3P_1 = 40,9$$

et

$$^3P_1 - ^3P_2 = 19,9 \text{ cm}^{-1}.$$

Ces séparations sont donc presque les mêmes que celles que nous avons trouvées pour l'aldéhyde formique. Ainsi on pourrait supposer que la molécule normale de l'aldéhyde formique se trouve dans l'état S. Les deux électrons de valence seraient donc des électrons 3_1 et les états activés $f_{0, 1, 2}$ correspondraient aux états 3P c'est-à-dire qu'un des électrons de valence est passé à l'état 4_2 .

Cependant cette théorie ne représente pas la seule possibilité. On pourrait aussi chercher une autre explication. Il est possible que nous ayons dans la molécule de l'aldéhyde formique quatre électrons de valence. La molécule serait donc comparable à l'atome de Si. Le schéma de la distribution des électrons serait donc :

	K	L		M	
	1_1	2_1	2_2	3_1	3_2
H ₂ CO	4	6	2	2	2
Si	2	2	6	2	2

Les 8 électrons L forment un système stable et les 4 électrons qui restent se trouvent comme dans l'atome de Si aux états 3_1 et 3_2 .

L'activation de la molécule serait donc produite par le passage d'un électron 3_2 à l'état 4_1 et nous aurions — comme pour l'atome de Si le schéma :

	K	L		M		N	Ligne de résonance	
	1_1	2_1	2_2	3_1	3_2	4_1	λ	$\frac{1}{\lambda}$
(H ₂ CO)*	4	6	2	2	1	1	3546,7	28'194
Si*	2	2	6	2	1	1	2524,9	39'606

La molécule normale de l'aldéhyde formique se trouverait d'après cette hypothèse dans l'état 3_p^3P et la molécule activée dans un état 4_s^3P . Il faudrait donc

avoir trois états initiaux F_0 , F_1 et F_2 et trois états terminaux f_0 , f_1 et f_2 et le spectre devrait être formé de six valeurs différentes de ν_0 correspondant aux passages :

$$F_0 \rightarrow f_1, \quad F_1 \rightarrow f_0, \quad F_1 \rightarrow f_1, \quad F_1 \rightarrow f_2, \quad F_2 \rightarrow f_1, \quad F_2 \rightarrow f_2.$$

Nous avons observé trois valeurs de ν_0 dans chaque bande correspondant aux passages :

$$F_1 \rightarrow f_0, \quad F_1 \rightarrow f_1, \quad F_2 \rightarrow f_2.$$

On ne peut pas affirmer que les trois autres passages n'existent pas dans le spectre. Il est bien possible que dans la partie centrale, très compliquée des bandes, on pourrait trouver des lignes correspondant à ces passages. Dans cette région les lignes sont très rapprochées et peuvent se superposer. On doit remarquer que même pour les spectres de lignes de telles superpositions ont lieu très souvent, ainsi par exemple dans le spectre C_1 FOWLER et SELWYN ⁽¹³⁾ ont seulement trouvé cinq lignes, la sixième ligne se superposant aux autres.

Pour l'atome de Si on a les séparations du triplet égales à :

$$4s^3P_2 - 4s^3P_1 = 147 \text{ cm}^{-1}$$

$$4s^3P_1 - 4s^3P_0 = 77 \text{ cm}^{-1}$$

pour l'atome C FOWLER et SELWYN ont observé :

$$3s^3P_2 - 3s^3P_1 = 40,0 \text{ cm}^{-1}$$

$$3s^3P_1 - 3s^3P_0 = 20,1 \text{ cm}^{-1}$$

et pour la molécule HCHO nous avons trouvé :

$$4s^3P_2 - 4s^3P_1 = 43,2 \text{ cm}^{-1}$$

c'est-à-dire une séparation de même ordre de grandeur que pour l'atome C.

Les faits observés dans le spectre de l'aldéhyde formique s'accordent donc mieux avec l'hypothèse qu'il existe quatre électrons de valence dans la molécule. La molécule normale se trouve à l'état $3p^3P_{0,1,2}$ et l'activation amène la molécule à l'état $4s^3P_{0,1,2}$.

La comparaison avec le spectre de CO donne des résultats intéressants. Le spectre de CO a été étudié plus spécialement par BIRGE ⁽²⁾ et par JOHNSON ⁽³³⁾. Pour la classification des bandes on a le schéma suivant (fig. 14).

La figure donne les fréquences de vibration pour les atomes C et O en cm^{-1} , les états électroniques de la molécule et les niveaux électroniques E_c . On peut donc classer les séries des bandes d'émission de la manière suivante :

- | | |
|---------------------------------|---|
| 1 ^o série d'émission | $2^1P - 1^1S$, 4 ^e groupe positif du carbone et bandes de LYMAN |
| 2 ^o » | $2^1S - 2^1P$, bandes d'Ångström |
| 3 ^o » | $1^3S - 2^3P$, triplets, 3 ^e groupe positif du carbone |
| 4 ^o » | $2^1P - 1^1S$, triplets, bandes de Cameron |
| 5 ^o » | $3D - 3P$, bandes 3A. |

De plus on connaît un spectre d'absorption trouvé de LEIFSON ⁽³⁷⁾ dans la région Schumann entre $\lambda = 1545,6$ et $1264,6 \text{ \AA} \dots 1^1\text{S} - 2^1\text{P}$. Ces bandes correspondent aux bandes de LYMAN. Ces bandes sont formées de singulets et doivent être mises en parallèle avec la ligne de résonance $1^1\text{S} - 1^1\text{P}$ de l'atome Mg ($\lambda = 2852,2$).

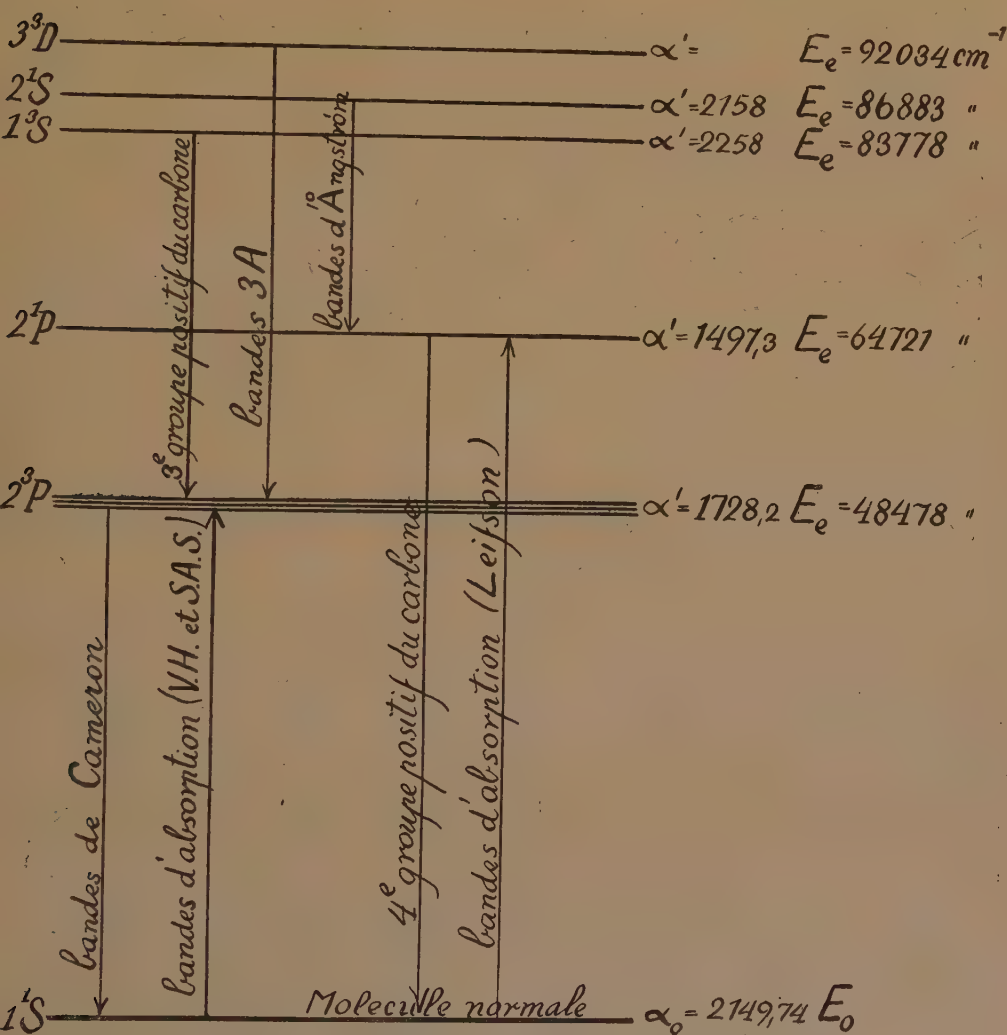


Fig. 14. — Schéma des états d'activation de la molécule CO.

D'après BIRGE les bandes de CAMERON ⁽⁷⁾ sont formées de triplets ayant les séparations :

$$^3\text{P}_0 - ^3\text{P}_1 = 47,4 \quad ^3\text{P}_1 - ^3\text{P}_2 = 45,0 \text{ cm}^{-1}.$$

On remarque que ces séparations sont presque identiques à celles que nous avons trouvées pour l'aldéhyde formique $\nu'_0 - \nu_0 = 43$, et $\nu''_0 - \nu'_0 = 41$.

Le schéma ci-dessus montre que la molécule normale de CO se trouve à l'état 1S et que le premier état activé est le triplet $^3P_{0, 1, 2}$. Si cette hypothèse est correcte, on doit s'attendre à trouver en dehors du spectre de LEIFSON des bandes d'absorption correspondant aux passages $^1S - ^3P_{0, 1, 2}$ analogue à la ligne d'intercombinaison de Mg.

Les bandes de CAMERON sont distribuées d'après la formule :

$$\frac{1}{\lambda} = 48'529,9 + (1724,78n' - 14,47n'^2) - (2149,74n'' - 12,70n''^2)$$

On doit s'attendre à une première bande d'absorption vers

$$\frac{1}{\lambda} = 48'529,9 \text{ cm}^{-1} \quad (\lambda = 2060 \text{ Å})$$

Une absorption de l'oxyde de carbone dans cette région n'avait pas été observée jusqu'à présent.

Nous avons ainsi été amenés à étudier le spectre d'absorption de l'oxyde de carbone dans l'ultraviolet lointain. Nous avons trouvé sous une épaisseur de 1 mètre et à la pression de 730 millimètres trois bandes d'absorption nouvelles ayant pour têtes :

$$\lambda_1 = 2060,8 \text{ Å} - \frac{1}{\lambda_1} = 48'509,3 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda_2 = 2060,0 \text{ Å} - \frac{1}{\lambda_2} = 48'528,1 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda_3 = 2058,6 \text{ Å} - \frac{1}{\lambda_3} = 48'559,9 \text{ cm}^{-1}$$

Ces bandes sont dégradées vers le visible comme les bandes d'émission de CAMERON. Parmi ces dernières se trouve la bande d'émission forte $\frac{1}{\lambda} = 48'529,9 \text{ cm}^{-1}$, qui est presque identique à la bande d'absorption que nous obtenons.

La molécule d'oxyde de carbone absorbe donc dans deux régions différentes :

1° dans l'ultraviolet extrême : les bandes de LEIFSON $^1S - ^1P$

2° dans l'ultraviolet lointain : les bandes de V. HENRI et S. A. SCHOU $^1S - ^3P$.

On pourrait aussi s'attendre pour la molécule activée de CO à un spectre d'absorption correspondant au passage $^3S - ^3P$. Ces bandes doivent commencer vers $\lambda = 2830 \text{ Å}$ ($\frac{1}{\lambda} = 35'300 \text{ cm}^{-1}$). Il est très intéressant que toutes les molécules aliphatiques contenant seulement un groupe de CO (les aldéhydes et les cétones) montrent une bande d'absorption vers $\lambda = 2800 - 2900 \text{ Å}$, c'est-à-dire la région d'absorption pour le passage $^3S - ^3P$ pour la molécule CO.

13. La bande α . — Le spectre d'absorption de l'aldéhyde formique montre outre les bandes A-N une bande vers $\lambda = 3700 \text{ \AA}$. Nous avons désigné cette bande par α , parce qu'elle appartient à un autre système que les bandes A-N.

La structure de cette bande est très simple et les lignes sont très nettes. Ces lignes se laissent très exactement classer dans un système de doublets. Le système est formé de deux suites de trois paraboles R, P, Q et R', P', Q'. Ces paraboles sont deux à deux parallèles et se représentent par les formules :

$$\begin{aligned} \left. \begin{array}{l} R(m) \\ P(m) \end{array} \right\} \nu &= 26'990,2 \pm 43,0 \cdot m - 0,6 \cdot m^2 \\ Q(m) \quad \nu &= 26'990,2 - 0,6 \cdot m - 0,6 \cdot m^2 \\ \left. \begin{array}{l} R'(m) \\ P'(m) \end{array} \right\} \nu &= 26'969,0 \pm 43,0 \cdot m - 0,6 \cdot m^2 \\ Q'(m) \quad \nu &= 26'969,0 - 0,6 \cdot m - 0,6 \cdot m^2. \end{aligned}$$

La table suivante donne les valeurs observées et calculées :

BANDE α

$$\begin{aligned} \nu_0 &= 26'990,2 \text{ cm}^{-1} & B_0 + B_0' &= 43; \quad C_0 = 0,6 \\ \nu_0' &= 26'969,0 \quad \gg \quad \nu_0 - \nu_0' &= 21,2 & B_1 + B_1' = 43; \quad C_1 = 0,6 \end{aligned}$$

N ^o	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc.	Inten- sité	Etats de rotation	Observations
1	3676,75	27'190,2	27'190,2	6	R(5)	Ligne diffuse. Moyenne de la largeur de la ligne.
2	3679,46	27'170,2	27'169,0	5	R'(5)	
3	3681,69	27'153,7	27'152,6	8	R(4)	
4	3684,39	27'133,8	27'131,4	5	R'(4)	
5	3687,18	27'113,3	27'113,8	12	R(3)	
6	3690,15	27'091,5	27'092,6	6	R'(3)	
7	3692,79	27'072,1	27'073,8	14	R(2)	
8	3695,62	27'051,4	27'052,6	5	R'(2)	
9	3697,79	27'035,5	27'032,6	9	R(1)	
10	3699,63	27'022,1		8		
11	3701,14	27'011,0	27'011,4	8	R'(1)	
12	3703,17	26'996,2		5		Lignes très diffuses. Mesures incertaines.
13	3704,40	26'987,3	26'986,6	5	Q(2)	
14	3704,97	26'983,1	26'983,0	4	Q(3)	
15	3705,63	26'978,3	26'978,2	3	Q(4)	
16	3706,24	26'973,9	26'972,2	2	Q(5)	
17	3707,24	26'966,6	26'965,0	3	[Q(1)] Q(6)	
18	3708,04	26'960,8	26'961,8	3	Q(3)	
19	3708,84	26'955,0	26'956,6	3	[Q(4)] Q(7)	
20	3709,79	26'948,1	26'947,0	2	Q(8)	
21	3710,64	26'941,9	26'943,8	2	Q(6)	
22	3711,30	26'937,1	26'936,2	2	Q(9)	
23	3711,87	26'933,0	26'935,4	1	Q(7)	
24	3712,82	26'926,1	26'925,8	1	Q(8) [Q(10)]	

La figure montre le spectre observé et calculé :

La bande α

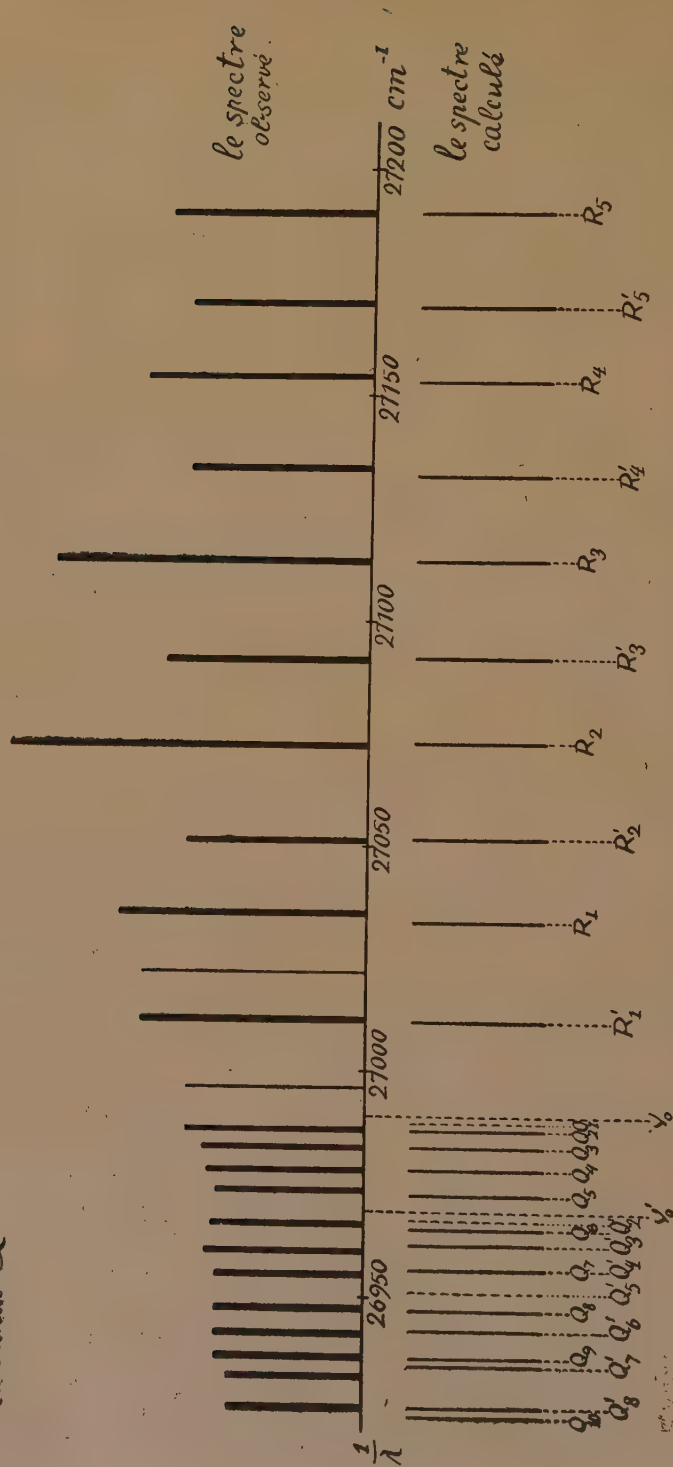


Fig. 15. — Schéma des lignes mesurées et calculées dans la bande α .

On peut remarquer que la concordance entre les deux spectres est parfaite. On voit que la séparation pour ce doublet est égale à $\nu_0' - \nu_0 = 21,2 \text{ cm}^{-1}$; les coefficients $B_0 + B_0'$ et $B_0 - B_0'$ sont égaux à $B_1 + B_1'$ et $B_1 - B_1'$. Les valeurs pour ces coefficients sont :

$$B_0 = B_1 = 21,8$$

$$B_0' = B_1' = 21,2,$$

c'est-à-dire nous avons les moments d'inertie :

$$J_0(\alpha) = 1,21 \cdot 10^{-40}$$

$$J_0'(\alpha) = 1,24 \cdot 10^{-40}.$$

Cette bande ne correspond donc pas aux mêmes états d'électrons que les autres bandes d'absorption.

Nous ne pouvons pas déterminer à présent les états électroniques correspondant à cette bande.

14. Influence de la température sur la rotation de la molécule de l'aldéhyde formique. — Nous avons aussi étudié le spectre de l'aldéhyde formique aux températures élevées. Une comparaison des spectres obtenus à 220° avec les spectres obtenus à la température ordinaire est difficile parce que dans ces différentes conditions l'équilibre entre les molécules monomères et les molécules polymères n'est pas le même. Il fallait donc s'y prendre d'une façon tout empirique pour obtenir des résultats comparables.

En comparant les résultats, on trouve que l'élévation de la température cause deux changements dans le spectre :

1° L'absorption devient plus forte dans la partie des bandes vers les ondes plus longues, c'est-à-dire le nombre des membres P et Q devient plus grand.

2° La région de prédissociation qui commence à la température ordinaire avec la bande H commence à 220° avec la bande G, c'est-à-dire : à la température élevée la molécule devient labile pour des longueurs d'onde plus grandes qu'à la température ordinaire.

Le tableau suivant donne le nombre de lignes de rotation que nous avons pu mesurer dans les bandes A-F à ces deux températures.

Le fait que la prédissociation est déplacée vers le rouge à une température élevée est bien conforme au résultat que nous avons obtenu pour l'aldéhyde acétique ainsi qu'aux résultats obtenus par DE HEMPTINNE pour l'aldéhyde benzoïque dans le laboratoire de M. V. Henri.

Pour ces deux aldéhydes une élévation de la température produit une disparition de toutes les bandes floues du spectre et l'on trouve dans la région de ces bandes une absorption continue. Le résultat est donc le même pour les deux aldéhydes que pour l'aldéhyde formique. Les molécules deviennent plus labiles en élevant la température.

Nombre des lignes de rotation à 20° et à 220°

Bandes	Température	R	R'	R''	Q	Q'	Q''	P	P'	P''	Nombre des lignes classées
A	20°	5	6	7	5	5	0	2	0	0	30
A	220°	6	7	8	11	11	9	5	4	4	65
B'''	20°	0	0								0
B'''	220°	3	4								7
B'	20°	4	6	7	4	0	0	1	0	0	22
B'	220°	6	7	7	9	9	6	4	3	2	53
B	20°	5	6	8	9	9	5	2	1	2	47
B	220°	6	7	8	9	9	7	4	3	2	55
C'''	20°	4	3	0							7
C'''	220°	5	6	6							17
C'	20°	3	5	5	4	3	0	1	0	0	21
C'	220°	3	5	8	10	10	8	5	4	3	56
C	20°	5	6	8	8	8	4	3	2	2	46
C	220°	6	7	8	10	11	8	5	4	3	62
D'''	20°	4	5	0	1			0			10
D'''	220°	5	6	8	3			1			23
D''	20°	4	5	5	3	1	0	1	0	0	19
D''	220°	4	5	8	9	9	7	4	4	1	51
D'	20°	3	5	6	6	5	0	2	1	0	28
D'	220°	3	5	8	10	11	8	5	4	3	57
D	20°	5	7	8	8	8	5	3	2	1	47
D	220°	6	8	9	9	9	6	4	3	2	56
E'''	20°	5	5	8	4			1			23
E'''	220°										
E''	20°	4	6	8	6	4	3	2	1	0	34
E''	220°										
E'	20°	5	6	7	8	7	5	2	1	0	41
E'	220°										
E	20°	5	6	7	7	5	0	1	1	0	32
E	220°	5	7	7	7	6	2	2	1	0	37
F'''	20°	3	5	6	0						14
F'''	220°	4	5	7	2						18
F''	20°	4	5	6	4	3	0	1	0	0	23
F''	220°	4	5	6	9	9	7	4	4	2	50
F'	20°	3	4	8	4	2	0	1	0	0	22
F'	220°	3	4	8	8	9	6	4	3	2	47
F	20°	5	6	8	7	6	1	2	1	0	36
F	220°	5	6	9	7	7	4	3	2	1	44

15. Prédissociation de la molécule d'aldéhyde formique. — L'étude du spectre d'absorption d'un très grand nombre de corps différents faits les dernières années par M. V. HENRI et ses collaborateurs a montré qu'une molécule ne peut présenter qu'un nombre limité d'états quantiques de vibration. Au delà de cette limite la

structure du spectre change : la structure fine des bandes disparaît et les bandes deviennent continues. Il n'y a donc plus de rotation quantifiée, la vibration seulement est alors quantifiée. La molécule passe à un état nouveau que M. Henri a nommé *l'état de prédissociation*.

Ce changement du spectre peut avoir lieu brusquement pour une limite qu'on peut déterminer très exactement, comme c'est le cas pour les molécules S_2 , NO_2 , SO_2 .

Pour un très grand nombre de molécules organiques on ne peut pas déterminer une telle limite, le changement du spectre a lieu progressivement en passant aux états plus élevés de vibrations.

Le nombre d'états de vibration successifs qu'une molécule présente avant que le phénomène de prédissociation se réalise est très différent. Dans l'état de prédissociation la molécule est chimiquement activée, la distance entre les atomes est augmentée, la molécule est devenue labile.

Le spectre de l'aldéhyde formique montre très nettement le changement graduel des bandes ayant une structure fine nette aux bandes floues. Les bandes principales A jusqu'à H correspondent aux huit états de vibration successifs de la molécule, c'est-à-dire huit valeurs successives de $\nu' - \nu_0$. Pour toutes ces bandes on trouve une structure fine correspondant à la rotation de la molécule.

Dans la bande H ($\lambda = 2750 \text{ \AA}$) la structure fine de la deuxième rotation, c'est-à-dire la structure de rotation correspondant au moment d'inertie le plus grand, K a disparu et toutes les lignes qu'on observe sont élargies. La bande suivante K ($\lambda = 2670 \text{ \AA}$) montre une absorption presque continue, mais la distribution de l'intensité correspond à la bande H. La bande semble donc être formée de lignes d'absorption si fortement élargies qu'elles se superposent. On observe encore dans le spectre 4 ou 5 états de vibrations. Ces bandes sont continues et ont 4-8 $\text{\AA}$ de largeur.

La figure 16 montre la bande K et la bande C. En comparant les deux photographies, on voit très nettement le changement profond de la structure du spectre.

La limite pour la prédissociation de la molécule $HCHO$ se trouve donc à une longueur d'onde $\lambda = 2670 \text{ \AA}$. Cette limite correspond à une énergie d'activation de la molécule égale à 107'000 cal.-mol. gr. (3,03 volts). De cette énergie 80'000 calories correspondent à l'activation électronique (la bande A $\lambda = 3540 \text{ \AA}$) et les 27'000 calories représentent l'élévation de l'énergie de vibration.

Comme nous l'avons montré, la limite pour la prédissociation est déplacée vers le rouge à une température élevée. Pour 220° la limite se trouve à $\lambda = 2750 \text{ \AA}$ correspondant à une énergie d'activation = 103'600 calories.

16. Mesures des bandes floues G-L. — Les tableaux suivants contiennent les mesures pour le groupe de bandes G que nous ne pouvions pas analyser à cause de la complication profonde de la structure. Nous donnons de plus les résultats pour les bandes floues H — L.

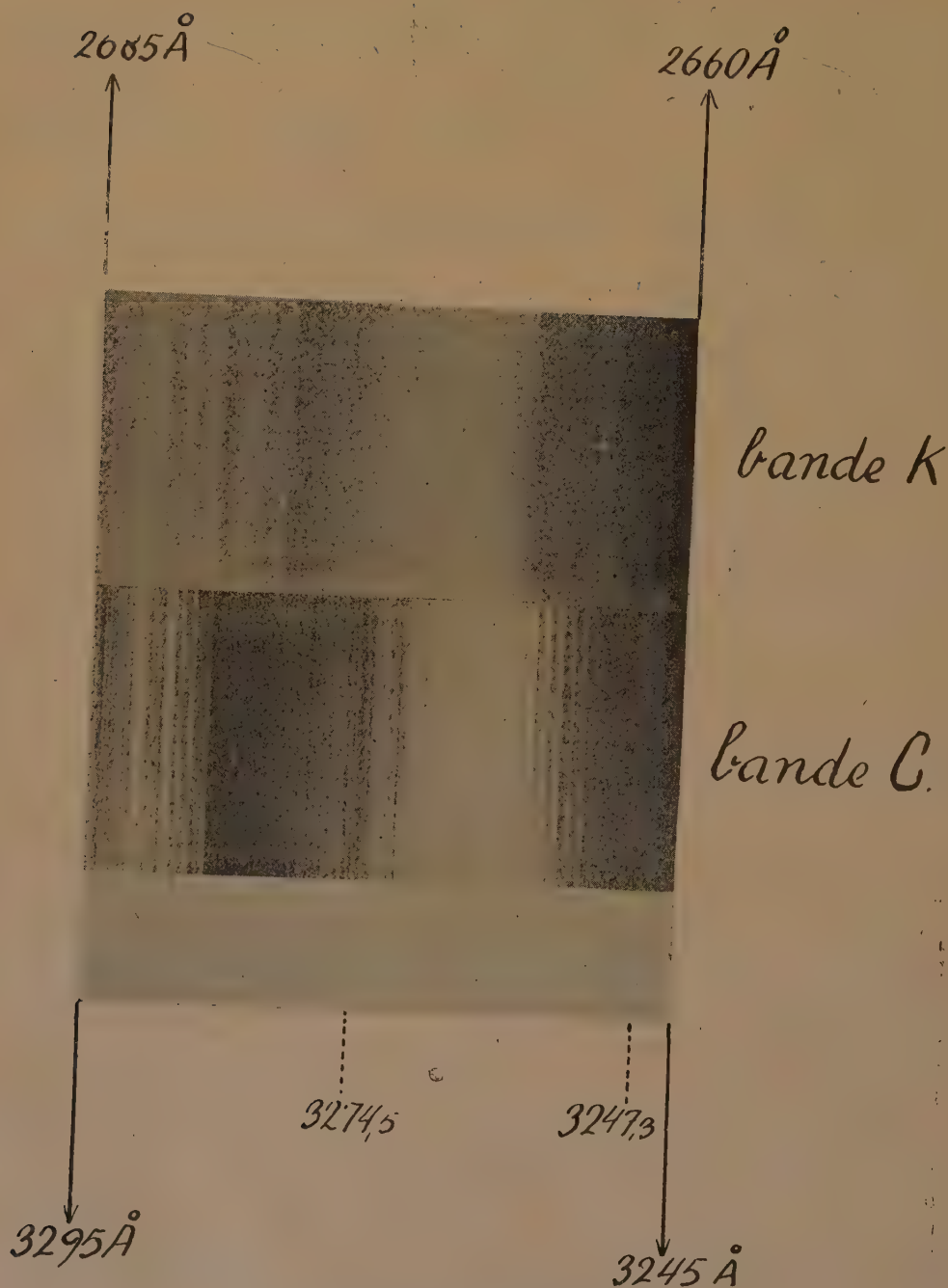


Fig. 16. — Agrandissements des bandes C et K.

BANDE G'''

Nos	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	Intensité	Nos	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	Intensité
1	2902,26	34'445,8	6	19	2909,48	34'360,4	20
2	2902,90	34'438,2	12	20	2909,90	34'355,4	12
3	2903,23	34'434,3	11	21	2910,21	34'351,8	4
4	2903,93	34'426,0	15	22	2910,48	34'348,6	6
5	2904,13	34'423,6	14	23	2910,61	34'347,0	9
6	2904,61	34'418,0	7	24	2910,79	34'344,9	9
7	2905,16	34'411,4	10	25	2911,01	34'342,3	8
8	2905,49	34'407,5	9	26	2911,45	34'337,1	8
9	2905,78	34'404,1	25	27	2913,00	34'318,9	9
10	2906,48	34'395,8	10	28	2914,02	34'306,8	12
11	2906,79	34'392,2	9	29	2914,55	34'301,8	12
12	2907,27	34'386,5	13	30	2915,08	34'294,4	6
13	2907,58	34'382,8	12	31	2915,52	34'289,2	6
14	2908,17	34'375,8	8	32	2916,05	34'283,0	5
15	2908,50	34'371,9	9	33	2916,56	34'277,0	4
16	2908,76	34'368,9	9	34	2916,94	34'272,5	3
17	2909,00	34'366,0	10	35	2917,92	34'261,0	3
18	2909,22	34'363,4	8	36	2918,59	34'253,1	3

BANDE G''

Nos	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	Intensité	Nos	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	Intensité	Observations
1	2873,65	34'788,7	4	27	2882,31	34'684,2	6	
2	2874,07	34'783,6	5	28	2882,48	34'682,1	5	
3	2874,83	34'774,4	5	29	2882,59	34'680,8	4	
	2875,38	34'767,7		30	2882,93	34'676,7	25	
4	2876,27	34'756,9	22	31	2883,06	34'675,2	24	
5	2876,57	34'753,4	14	32	2883,21	34'673,3	13	
6	2876,87	34'749,7	8	33	2883,44	34'670,6	20	
7	2877,00	34'748,2	8	34	2883,57	34'669,0	13	
8	2877,13	34'746,6	8	35	2883,82	34'666,0	30	
9	2877,45	34'742,7	10	36	2883,99	34'664,0	40	
10	2877,60	34'740,9	10	37	2884,20	34'661,5	28	
11	2877,88	34'737,5	9	38	2884,48	34'658,1	13	
12	2878,01	34'736,0	6	39	2884,61	34'656,5	16	
13	2878,62	34'728,6	9	40	2884,91	34'652,9	30	
14	2879,00	34'724,0	8	41	2885,16	34'649,9	23	
15	2879,42	34'719,0	24	42	2885,37	34'647,4	18	
16	2879,82	34'714,1	12	43	2885,75	34'642,8	13	
17	2879,93	34'712,8	9	44	2885,96	34'640,3	13	
18	2880,40	34'707,2	25	45	2886,34	34'635,8	20	
19	2880,76	34'702,8	13	46	2886,55	34'633,2	17	
20	2880,97	34'700,3	12	47	2886,72	34'631,2	17	
21	2881,22	34'697,3	13	48	2887,06	34'627,1	18	
22	2881,47	34'694,3	9	49	2887,19	34'625,6	13	
23	2881,77	34'690,7	35	50	2887,32	34'624,0	11	
24	2881,92	34'688,9	9	51	2887,49	34'622,0	10	
25	2882,03	34'687,5	8	52	2887,64	34'620,2	17	
26	2882,18	34'685,7	7	53	2887,81	34'618,1	13	
				54	2888,02	34'615,6	9	

BANDE G'' (suite)

N ^{os}	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	Intensité	N ^{os}	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	Intensité	Observations
55	2888,23	34'613,1	8	72	2892,33	34'564,1	14	Lignes fortes indistinctes et floues.
56	2888,40	34'611,1	12	73	2892,48	34'562,3	14	
57	2888,61	34'608,5	21	74	2892,90	34'557,2	20	
58	2888,95	34'604,5	16	75	2893,24	34'553,2	8	
59	2889,16	34'602,0	16	76	2893,47	34'550,4	16	
60	2889,41	34'599,0	10	77	2893,64	34'548,4	9	
61	2889,62	34'596,5	11	78	2893,87	34'545,7	12	
62	2889,87	34'593,5	12	79	2894,04	34'543,6	12	
63	2890,04	34'591,4	12	80	2894,42	34'539,1	14	
64	2890,25	34'588,9	16	81	2894,74	34'535,3	8	
65	2890,44	34'586,6	16	82	2895,16	34'530,3	7	
66	2890,67	34'583,9	12	83	2895,46	34'526,7	6	
67	2890,97	34'580,3	15	84	2895,65	34'524,4	8	
68	2891,31	34'576,2	14	85	2896,09	34'519,2	9	
69	2891,59	34'572,9	20	86	2896,68	34'512,2	7	
70	2891,82	34'570,1	8	87	2897,08	34'507,4	7	
71	2892,03	34'567,6	8	88	2897,65	34'500,6	6	

BANDES G + G'

N ^{os}	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	Inten- sité	Observ.	N ^{os}	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	Inten- sité	Observat.
1	2835,35	35'258,70	10		31	2842,82	35'166,07	19	
2	2835,65	35'254,97	13		32	2843,03	35'163,48	27	
3	2835,90	35'251,86	20		33	2843,28	35'160,39	17	
4	2836,25	35'247,51	18		34	2843,55	35'157,05	18	
5	2836,88	35'239,69	40		35	2843,88	35'152,97	46	
6	2837,09	35'237,07	8		36	2844,06	35'150,74	45	
7	2837,25	35'235,09	8		37	2844,41	35'146,41	15	
8	2837,43	35'232,86	13		38	2844,64	35'143,57	15	
9	2837,66	35'229,99	12		39	2844,80	35'141,60	20	
10	2837,82	35'228,01	11		40	2844,96	35'139,62	14	
11	2838,29	35'222,18	25		41	2845,17	35'137,03	25	
12	2838,52	35'219,33	35		42	2845,46	35'133,45	14	
13	2838,70	35'217,10	25		43	2845,64	35'131,23	18	
14	2839,03	35'213,01	22		44	2845,93	35'127,65	14	
15	2839,17	35'211,27	22		45	2846,30	35'123,09	38	
16	2839,38	35'208,67	30		46	2846,59	35'119,51	24	
17	2839,67	35'205,07	22		47	2846,88	35'115,94	15	
18	2839,83	35'203,09	21		48	2847,00	35'114,46	23	
19	2840,06	35'200,23	12		49	2847,27	35'111,13	22	
20	2840,31	35'197,13	17		50	2847,45	35'108,91	21	
21	2840,60	35'193,55	17		51	2847,66	35'106,32	12	
22	2840,78	35'191,32	17		52	2847,82	35'104,34	14	
23	2840,92	35'189,58	27		53	2847,96	35'102,62	11	
24	2841,21	35'185,99	13		54	2848,10	35'100,90	10	
25	2841,46	35'182,89	19		55	2848,22	35'099,42	10	
26	2841,75	35'179,31	12		56	2848,45	35'096,59	14	
27	2841,96	35'176,71	12		57	2848,61	35'094,62	14	
28	2842,21	35'173,61	31		58	2848,88	35'091,29	10	
29	2842,39	35'171,39	19		59	2849,09	35'088,70	12	
30	2842,53	35'169,66	18		60	2849,25	35'086,74	12	

BANDES G + G'

Nos	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	Inten- sité	Observ.	Nos	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	Inten- sité	Observat.
61	2849,52	35'083,44	20	Lignes indis- tinctes.	87	2855,83	35'005,91	6	Lignes estompées.
62	2849,66	35'081,68	18		88	2856,12	35'002,36	4	
63	2850,01	35'077,38	11		89	2856,33	34'999,79	6	
64	2850,22	35'074,79	10		90	2856,58	34'996,73	4	
65	2850,49	35'071,47	14		91	2856,70	34'995,26	4	
66	2850,74	35'068,40	10		92	2856,80	34'994,03	6	
67	2851,05	35'064,59	14		93	2857,40	34'986,68	10	
68	2851,32	35'061,26	6		94	2857,71	34'982,89	9	
69	2851,46	35'059,55	10		95	2857,85	34'981,18	8	
70	2851,64	35'057,34	10		96	2858,18	34'977,14	8	
71	2851,96	35'053,40	8		97	2858,49	34'973,35	8	
72	2852,37	35'048,37	8		98	2859,09	34'966,01	7	
73	2852,62	35'045,29	6		99	2859,44	34'961,74	4	
74	2852,78	35'043,38	7		100	2859,75	34'957,94	4	
75	2852,99	35'040,75	7		101	2859,98	34'955,14	4	
76	2853,28	35'037,19	10		102	2860,23	34'952,08	7	
77	2853,73	35'031,66	8		103	2860,44	34'949,52	7	
78	2853,96	35'028,84	7		104	2860,81	34'945,00	8	
79	2854,19	35'026,02	6		105	2861,06	34'941,94	5	
80	2854,46	35'022,71	10		106	2861,31	34'938,89	5	
81	2854,75	35'019,40	4		107	2861,66	34'934,62	4	
82	2854,85	35'017,93	6		108	2861,91	34'931,57	4	
83	2854,97	35'016,46	7		109	2862,18	34'928,28	7	
84	2855,13	35'014,49	7		110	2862,53	34'924,01	6	
85	2855,46	35'010,45	4		111	2862,82	34'921,69	5	
86	2855,67	35'007,88	5						

BANDE H'''

N ^{os}	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	Intensité	Observations
1	2806	35'619	6	Ligne élargie et indistincte.
2	2807	35'613	4	
3	2807	35'608	20	
4	2807	35'605	20	
5	2808	35'593	7	
6	2809	35'584	10	
7	2809	35'581		
8	2811	35'578	8	
9	2811	35'562	6	
		35'556	7	
10	2812	35'550	9	

BANDE H''

N ^{os}	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	Inten- sité	Observations	N ^{os}	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	Inten- sité
1	2785	35'890	13	Lignes assez distinctes.	24	2794	35'773	11
2	2785	35'887	12		25	2794	35'769	12
3	2786	35'882	6		26	2795	35'765	6
4	2786	35'875	6		27	2795	35'763	6
5	2787	35'865	13		28	2795	35'760	5
6	2787	35'861	14		29	2795	35'758	5
7	2788	35'856	25		30	2796	35'751	10
8	2788	35'851	8		31	2796	35'744	12
9	2788	35'849	9		32	2796	35'742	11
10	2788	35'846	18		33	2797	35'740	11
11	2789	35'843	8	Lignes estompées.	34	2797	35'738	13
11	2789	35'834	8		35	2797	35'735	13
12	2789	35'831	13		36	2797	35'734	11
12	2790	35'823	13		37	2797	35'731	6
13	2791	35'817	12		38	2797	35'730	6
14	2791	35'813	11		39	2798	35'727	5
15	2791	35'810	10		40	2798	35'725	5
16	2792	35'804	35		41	2798	35'723	7
17	2792	35'799	8		42	2799	35'714	5
18	2792	35'797	8		43	2799	35'710	5
19	2792	35'794	13		44	2799	35'705	6
20	2793	35'792	12		45	2800	35'701	5
21	2793	35'790	10		46	2800	35'697	5
22	2793	35'787	9		47	2800	35'693	4
23	2793	35'783	20		48	2801	35'689	5
	2794	35'777						

BANDES H + H'

N ^{os}	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	Inten- sité	Observations	N ^{os}	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	Inten- sité
1	2743	36'444	7	Bandes fines et distinctes	26	2753	36'302	11
2	2743	36'433	5		27	2754	36'298	12
3	2744	36'421	6		28	2754	36'294	12
4	2745	36'411	7		29	2754	36'288	15
5	2745	36'407	3		30	2755	36'284	4
6	2746	36'397	3		31	2755	36'280	5
7	2747	36'390	12		32	2755	36'274	6
8	2747	36'384	11		33	2756	36'270	ca. 25
9	2748	36'375	25		34	2756	36'263	
10	2748	36'366	15		35	2756	36'267	30
11	2749	36'355	27	Ligne double et diffuse	36	2757	36'258	12
12	2750	36'351	3		37	2757	36'253	9
13	2750	36'348	3		38	2757	36'249	11
14	2750	36'345	18		39	2758	36'244	15
15	2750	36'343	19		40	2758	36'240	17
16	2750	36'339	3	Lignes très diffuses	41	2758	36'237	16
17	2751	36'335	4		42	2759	36'227	27
18	2751	36'331	4		43	2759	36'221	
19	2751	36'327	10		44	2760	36'216	8
20	2752	36'322	9		45	2760	36'211	9
21	2752	36'320	9	Lignes plus distinctes	46	2761	36'207	10
22	2752	36'317	9		47	2761	36'204	5
23	2752	36'314	9		48	2761	36'202	6
24	2753	36'312	8		49	2761	36'197	28
25	2753	36'309	8		50	2762	36'189	9

BANDES H + H' (suite)

N ^{os}	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	Inten- sité	Observations	N ^{os}	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	Inten- sité
51	2762	36'186	8		69	2767	36'117	9
52	2762	36'183	8		70	2768	36'111	9
53	2763	36'180	8		71	2768	36'105	8
54	2763	36'176	8		72	2769	36'102	5
55	2763	36'173	9		73	2769	36'098	5
56	2763	36'171	9		74	2769	36'091	8
57	2764	36'168	11		75	2770	36'087	5
58	2764	36'163	10		76	2770	36'083	7
59	2764	36'157	12		77	2771	36'076	5
60	2765	36'152	10		78	2771	36'072	6
61	2765	36'150	10		79	2771	36'066	6
62	2765	36'147	9		80	2772	36'060	7
63	2766	36'142	7		81	2772	36'053	8
64	2766	36'138	6		82	2773	36'045	5
65	2766	36'136	6		83	2773	36'039	8
66	2766	36'132	5		84	2774	36'032	8
67	2767	36'127	5		85	2775	36'022	9
68	2767	36'123	6					

BANDE K'''

N ^{os}	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	Intensité	Observations
1	2733,45	36'573,10	11	
2	2732,86	36'581,00	7	
3	2731,76	36'595,72	12	

BANDE K''

N ^{os}	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	N ^{os}	Observations	N ^{os}	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	Inten- sité
1	2701	37'000	10		23	2713	36'839	9
2	2702	36'985			24	2713	36'836	15
3	2703	36'978	8		25	2714	36'831	10
4	2703	36'972	8		26	2714	36'826	10
5	2704	36'963	15		27	2714	36'822	12
6	2704	36'958	11		28	2715	36'816	10
7	2705	36'953	12		29	2715	36'812	9
8	2705	36'947	10		30	2716	36'808	9
9	2706	36'939	25		31	2716	36'803	14
	2706	36'931	11		32	2716	36'795	9
	2707	36'922	12		33	2717	36'791	9
	2708	36'915	10		34	2717	36'785	15
10	2708	36'906	18		35	2718	36'779	9
11	2709	36'901	10		36	2718	36'771	10
12	2709	36'898	8			2719	36'760	
13	2709	36'896	10	Lignes indistinctes.	37	2720	36'753	10
14	2709	36'894	10		38	2720	36'748	10
15	2710	36'883	28		39	2721	36'739	9
16	2710	36'878	11		40	2721	36'732	7
17	2711	36'872	10		41	2721	36'727	10
18	2711	36'867	9		42	2722	36'720	10
19	2711	36'864	30		43	2723	36'708	6
	2712	36'856			44	2723	36'701	5
20	2712	36'853	15			2724	36'691	
21	2712	36'851	15		45	2725	36'685	5
22	2713	36'845	22			2726	36'671	

BANDE K'

N ^{os}	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	Inten- sité	Obser- vations	N ^{os}	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	Inten- sité	Obser- vations
1	2676	37'351	15		Absorption discontinue jusqu'à				
2	2677	37'335	12		9	2689	37'173		
3	2679	37'311	15		10	2690	37'161	6	
4	2680	37'295	14		11	2690	37'154	7	
5	2681	37'281	10		12	2693	37'112		
6	2682	37'271	12		13	2694	37'099	11	
7	2683	37'257	10			2695	37'094		
8	2683	37'247	11			2695	37'089	ca. 9	
	2684	37'242			Absorption jusqu'à				
					14	2698	27'048		

BANDE K

N ^{os}	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	Inten- sité	Obser- vations	N ^{os}	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	Inten- sité	Obser- vations
1	2662	37'547			Absorption discontinue jusqu'à				
2	2666	37'496			4	2669	37'450		
3	2666	37'485			5	2669	37'444		
	2667	37'481				2670	37'440		
	2667	37'474				2670	37'435		
					Absorption discontinue jusqu'à				
					6	2674	37'372		

BANDE L''

N ^{os}	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	Inten- sité	Obser- vations	N ^{os}	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	Inten- sité	Obser- vations
1	2624	38'090			7	2634	37'943		
2	2626	38'063				2635	37'937		
3	2627	38'056			8	2635	37'928		
	2629	38'040				2636	37'917		
4	2630	38'023			9	2638	37'885		
	2630	38'010				2639	37'880		
5	2630	38'008			Absorption jusqu'à				
	2631	38'000			10	2643	37'824		
6	2631	37'994			11	2648	37'751		
	2633	37'957							
	2634	37'949							

BANDE L'

Nos	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	Intensité	Observations
1	2604	38'386		
	2617	38'194		
2	2619	38'159		
	2622	38'125		

BANDE L

No	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	Intensité	Observations
1	2595	38'516		
	2592	38'555		

17. Etats de vibration des atomes dans la molécule d'aldéhyde formique. —

Nous avons montré que le spectre d'absorption de l'aldéhyde formique est formé d'un système de bandes correspondant aux états de vibration des atomes dans la molécule.

Pour analyser ce spectre de vibration, nous avons comparé les distances entre les origines (ν_0) pour les bandes A-F. On voit que les distances A-B, B-C, C-D, D-E diminuent régulièrement de bande à bande. Ces différences sont égales à 1186,9, 1165,0, 1141,0 et 1128,9 cm^{-1} . Les différences B'-C', C'-D', D'-E' et E'-F' diminuent aussi d'une façon régulière. Elles sont égales à 1207,3, 1190,4, 1175,1 et 1160,1 cm^{-1} . Pour les distances B-B', C-C', D-D', E-E' et F-F' nous avons trouvé les valeurs : 361,5, 318,7, 269,3, 223,1 et 195,1 cm^{-1} . Pour les différences C'-C'', C''-C''', D'-D'', D''-D''', E'-E'', E''-E''', F'-F'', F''-F''' on ne trouve pas une telle diminution. Elles sont toutes presque égales entre elles. La valeur moyenne pour ces différences est 341 cm^{-1} .

Du fait que la valeur des coefficients ($B_0 + B_0'$) est la même pour les bandes principales comme pour les bandes accessoires, nous avons conclu que ces bandes correspondent aux mêmes valeurs de $p' - p_0$. Nous pouvons donc supposer que les bandes des groupes A, B, C, D, E, F correspondent aux valeurs successives de $p' - p_0$: 0, 1, 2, 3, 4, 5.

Pour obtenir une représentation de la distribution des bandes il faut admettre deux fréquences de vibration différentes α et β . Nous avons ainsi pour la molécule normale les fréquences α_0 et β_0 (en cm^{-1}) et pour la molécule excitée α' et β' . Comme première approximation nous avons pour la distribution des bandes la formule suivante :

$$\nu = \nu_0 + (p' - p_0)\alpha' + p_0(\alpha' - \alpha_0) - p'^2 \cdot \alpha' \cdot x' + p_0^2 \cdot \alpha_0 x_0 + (q' - q_0)\beta' + q_0(\beta' - \beta_0) + q'(p' - p_0)(\beta' - \beta_0) + \dots$$

Dans cette formule les coefficients ont les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} \nu_0 &= 27'880,8 \\ \alpha' &= 1'231,3 \\ \alpha_0 &= 1'572,3 \\ \alpha'x' &= 8 \\ \beta' &= 398 \\ \beta_0 &= 441. \end{aligned}$$

Ainsi les bandes B', C', D', E' et F' correspondent aux valeurs $p' - p_0 = 1, 2, 3, 4, 5$; $p_0 = 0$ et $q' - q_0 = 0$. Pour ces bandes nous avons la formule :

$$\nu = 27'880,8 + (p' - p_0)1'231,3 - p'^2 \cdot 8$$

qui donne une bonne concordance entre les valeurs observées et calculées :

Bande	$p' - p_0$	Calculées	Observées
B'	1	29'104,1	29'104,1
C'	2	30'311,1	30'311,4
D'	3	31'502,7	31'501,8
E'	4	32'678,0	32'676,9
F'	5	33'837,3	33'837,0

On obtient les bandes A, B, C, D, E et F en posant $p' - p_0 = 0, 1, 2, 3, 4, 5$; $p_0 = 0$ et $q_0 - q = 1$; $q_0 = 0$. Pour ces bandes la concordance entre les valeurs calculées et observées est moins bonne. Nous avons obtenu les valeurs :

Bande	$p' - p_0$	$q' - q_0$	Calculées	Observées
A	0	1	28'278,8	28'278,2
B	1	1	29'459,1	29'464,1
C	2	1	30'623,1	30'630,1
D	3	1	31'771,7	31'771,1
E	4	1	32'904,0	32'900,0
F	5	1	34'020,3	34'032,1

Les bandes C'', D'', E'' et F'' correspondent aux valeurs $p - p_0 = 2, 3, 4, 5$; $p_0 = 1$; $q' - q_0 = 0$; $q_0 = 0$. Les bandes C''', D''', E''' et F''' correspondent aux valeurs $p' - p_0 = 2, 3, 4, 5$; $p_0 = 2$; $q' - q_0 = 0$; $q_0 = 0$. Pour ces bandes la concordance entre les valeurs observées et calculées n'est pas bonne, mais on doit se rappeler que la formule employée représente une première approximation dans laquelle nous avons négligé les termes d'ordre supérieur.

Bandes	$p' - p_0$	p_0	Calculées	Observées
C''	2	1	29'970,1	29'976,6
D''	3	1	31'161,7	31'158,7
E''	4	1	32'337,0	32'336,2
F''	5	1	33'496,3	33'516,8
C'''	2	2	29'639,1	29'631,1
D'''	3	2	30'820,7	30'820,1
E'''	4	2	31'996,0	31'983,6
F'''	5	2	33'155,3	33'163,0

On trouve donc dans la molécule d'aldéhyde formique deux fréquences de vibration différentes. Pour la molécule normale elles sont égales à $\alpha_0 = 1572.3 \text{ cm}^{-1}$ et $\beta_0 = 441 \text{ cm}^{-1}$ et pour la molécule excitée $\alpha' = 1231,3$ et $\beta' = 398 \text{ cm}^{-1}$. Le résultat que les fréquences de vibration sont plus petites pour la molécule activée que pour la molécule normale montre que l'activation de la molécule accroît la distance entre les atomes oscillants.

Le changement relatif de la fréquence de vibration est égal à :

$$\text{pour } \alpha : \frac{\alpha_0 - \alpha'}{\alpha_0} = \frac{341}{1572,3} = 0,217$$

$$\text{pour } \beta : \frac{\beta_0 - \beta'}{\beta_0} = \frac{43}{441} = 0,093$$

Pour les moments d'inertie nous avons trouvé les relations correspondantes :

$$\frac{J_0' - J_0}{J_0} = \frac{1,53 - 1,38}{1,38} = 0,109$$

$$\frac{J_1' - J_1}{J_1} = \frac{1,49 - 1,36}{1,36} = 0,095.$$

On voit que le changement relatif du moment d'inertie autour de l'axe de symétrie de la molécule est le même que le changement relatif à la fréquence β . Ce résultat montre que la fréquence β correspond à la vibration des deux atomes H.

Pour une vibration harmonique nous avons comme première approximation l'expression :

$$\frac{\beta_0}{\beta'} = \sqrt{\frac{r'^3}{r_0^3}}$$

où $2r_0$ est la distance entre les deux atomes H dans la molécule normale et $2r'$ la même distance dans la molécule activée. On trouve donc :

$$\sqrt{\frac{r'^3}{r_0^3}} = \sqrt{\frac{1,35^3}{1,28^3}} = 1,083$$

tandis que la relation $\frac{\beta_0}{\beta'}$ est égale à 1,10, on trouve une bonne concordance.

La fréquence α correspondrait donc à la vibration des atomes C-O. Pour la molécule CO on a trouvé pour l'état normal $^1S \alpha_0 = 2149 \text{ cm}^{-1}$ et pour les états activés $^1P\alpha' = 1497,3$ et $^3P \alpha' = 1728,2 \text{ cm}^{-1}$, c'est-à-dire des valeurs de même ordre de grandeur que la fréquence α de l'aldéhyde formique.

Il est intéressant qu'on a trouvé pour la vapeur de glyoxal $\text{HOC}\cdot\text{COH}$ une fréquence de vibration ayant presque la même valeur que celle que nous avons trouvée pour l'aldéhyde formique.

Dans ce laboratoire LICHT a trouvé pour le glyoxal $\alpha = 1418 \text{ cm}^{-1}$. Il est donc vraisemblable que la fréquence α correspond au groupe CO. La relation approximative

$$\frac{\alpha_0}{\alpha'} = \sqrt{\frac{r'^3}{r_0^3}}$$

où r' et r_0 sont les distances entre les atomes C et O dans la molécule activée et dans la molécule normale, nous donne :

$$\frac{r'}{r_0} = 1,177$$

Pour la distance entre les atomes C et O nous avons trouvé la valeur $1,09 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ (en supposant $\gamma = 60^\circ$). L'activation de la molécule donnerait donc la distance $1,28 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ entre les atomes C et O. Cet accroissement semble être trop grand, mais on ne doit pas oublier que le calcul représente une première approximation.

II

SPECTRE D'ABSORPTION DE LA VAPEUR D'ALDÉHYDE ACÉTIQUE

1. Préparation et purification d'aldéhyde acétique. — Pour la préparation de l'aldéhyde acétique, on a employé la méthode décrite par HOLLMANN ⁽²⁶⁾.

Le paralaldéhyde ayant été purifié par congélation, l'aldéhyde acétique en était obtenu par distillation après y avoir versé quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Les vapeurs traversaient un réfrigérant à boule vertical, qui avait toujours 23-24° ; puis la vapeur était condensée dans un réfrigérant de Liebig et enfin reçue dans une cuvette en verre de Jena, placée dans un mélange réfrigérant. L'aldéhyde ainsi obtenu était deux fois fractionné dans un ballon à rectifier en verre de Jena. La fraction passant à 22° fut seule employée. A la dernière distillation on recueillait l'aldéhyde dans de petites ampoules en verre de Jena pesées et soudées pendant qu'elles étaient dans le mélange réfrigérant. Leur contenu d'aldéhyde était déterminé par pesée.

Méthode à employer pour obtenir le spectre. — Une ampoule contenant l'aldéhyde était placée dans le grand robinet B du tube d'absorption de la figure 1.

Après avoir bien évacué jusqu'à $< 1/10000$ millimètres Hg, on cassait l'ampoule en tournant le robinet et la vapeur était immédiatement photographiée.

2. Aspect général du spectre de vapeur de l'aldéhyde acétique. — Des recherches antérieures ont prouvé que l'aldéhyde acétique à l'état de vapeur absorbe d'une façon continue. Ainsi PURVIS et CLELAND ⁽⁴⁵⁾ ont seulement indiqué pour l'aldéhyde acétique une large bande d'absorption avec un maximum pour $\lambda = 2800 \text{ \AA}$.

Notre étude a montré que sous une épaisseur de 100 centimètres on trouve dans le spectre d'absorption de l'aldéhyde acétique 60 bandes d'absorption, en variant la concentration d'aldéhyde depuis 0,064 gr. au litre jusqu'à la saturation. L'explication que dans les recherches antérieures on n'a pas trouvé d'absorption discontinue se trouve dans le fait qu'on a employé pour ces recherches une source de lumière discontinue.

Les bandes que nous avons observées se trouvent du côté des grandes lon-

guez d'onde du spectre ; du côté des ondes plus courtes elles sont suivies d'une absorption continue.

Pour une grande concentration d'aldéhyde on ne trouve que peu de bandes précédant une forte absorption continue.

La concentration étant décroissante, de nouvelles bandes apparaissent dans la partie continue du spectre. Pour obtenir tout le spectre nous avons employé douze concentrations différentes.

La table ci-dessous montre la dépendance entre la concentration et les bandes observées. Les indications des bandes se rapportent à la figure 17 et à la table donnant les mesures du spectre.

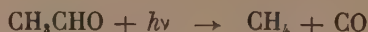
Concentration (gr au litre)	Première bande vers le visible	Dernière bande avant l'absorption continue
Vapeur saturée		
15°,8	O(3484 Å)	B = (3375 Å)
1,12	OO	b
1,00	=	c
0,79	A	f
0,48	A	h
0,32	A	j
0,160	A (très faible)	s
0,096	A »	10
0,064	d	29

Les premières bandes (0, OO, —, =,) sont très faibles et sans structure. La bande $\lambda = 3386$ et les bandes les plus proches montrent une structure fine très nette.

Aux états plus élevés de vibration, les bandes deviennent bientôt floues. Ainsi la bande $d \lambda = 3300$ Å montre déjà une structure estompée. Malgré que les bandes soient floues, il était possible d'observer une structure jusqu'à la bande $s \lambda = 3125$ Å.

Les bandes suivantes ont 4-6 Å de largeur et sont continues. Les dernières 20 bandes (n^{os} 8-29) n'apparaissent qu'à des concentrations faibles d'aldéhyde (ca. 0,08 gr. au litre) et semblent avoir un fond d'absorption continue. On pourrait alors croire que dans cette région l'absorption continue se superposait à l'absorption quantifiée.

L'étude de la photolyse de l'aldéhyde acétique faite en ce laboratoire par J.-C.-H. SMITH⁽⁴³⁾ montre que la dissociation de la molécule commence justement au delà des dernières bandes du spectre. D'après la théorie de V. HENRI et R. WURMSER⁽⁴⁵⁾ un rayonnement qui est absorbé de façon discontinue ne produit qu'une activation de la molécule sans dissociation, tandis que la région continue correspond à une dissociation. SMITH a trouvé pour la dissociation photochimique pour l'aldéhyde acétique :



comme limite justement la position de la dernière bande $\lambda = 2825 \text{ \AA}$ que nous avons mesurée dans le spectre.

Le maximum de l'absorption se trouve pour $\lambda = 2900 \text{ \AA}$, il est donc bien conforme au maximum pour la solution hexanique ($2930 \text{ \AA}$).

Vers les ondes plus courtes l'absorption s'affaiblit, passe par un minimum pour $\lambda = 2300 \text{ \AA}$, pour recroître ensuite.

La table ci-dessous donne le spectre observé. Pour chaque bande les deux limites de l'absorption sont mesurées. On voit que le spectre est formé de deux systèmes de bandes correspondant aux états successifs de vibration. Les différents états de la vibration sont donnés par les expressions :

$$(I) \quad \frac{1}{\lambda} = 29'523 + (p' - p_0)825 + (825 - 517)p_0$$

$$(II) \quad \frac{1}{\lambda} = 29'670 + (p' - p_0)825 + (825 - 517)p_0.$$

Nous avons donc un système de doublets ayant une séparation ;

$$\nu_{II} - \nu_I = 147 \text{ cm}^{-1}$$

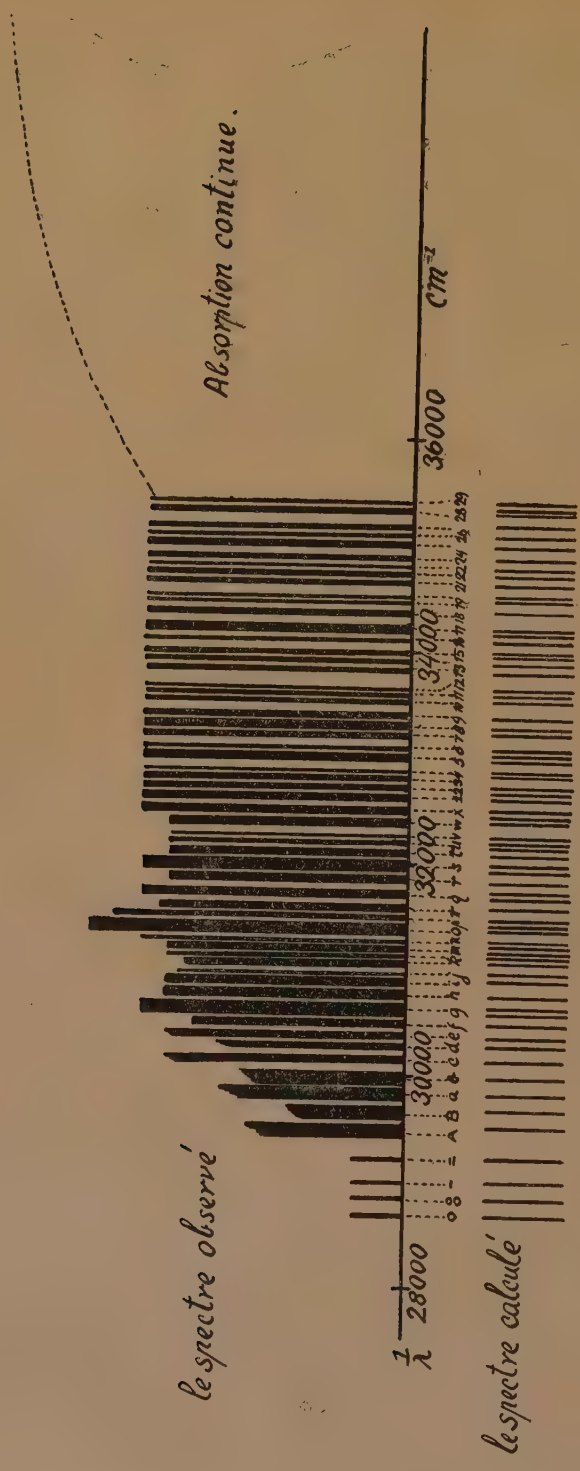


Fig. 17. — Schéma du spectre d'absorption de l'aldéhyde acétique.

Aldéhyde acétique

I. $\nu = 29'523 + (p' - p_0) 825 + (825 - 517) p_0$

II. $\nu = 29'670 + (p' - p_0) 825 + (825 - 517) p_0$ $\nu_{II} \div \nu_I = 142 \text{ cm}^{-1}$

Indication des bandes	λ air obs. Å	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs. cm ⁻¹	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc. cm ⁻¹	Etats de vibration	Inten- sité	Observations
o	3480	28'727	28'698	I $p' = 1$; $p_0 = 0$	1	Les bandes sont très faibles, et sans structure.
o	3484	28'694				
o	3462	28'877	28'845	II $p' = -1$; $p_0 = 0$	1	Bandes faibles avec structure.
o	3466	28'843				
—	3444	29'028	29'006	I $p' = -2$; $p_0 = 1$	1	
—	3447	29'002				
—	3421	29'223	29'215	I $p' = -1$; $p_0 = -1$	1	
—	3423	29'206				
A	3399,3	29'409,4	29'523	I $p' = 0$; $p_0 = 0$	3	
A	3381,1	29'567,7				
B	3376,6	29'607,1	29'670	II $p' = 0$; $p_0 = 0$	2	
B	3363,0	29'726,8				
a	3359,0	29'762,2	29'831	I $p' = 1$; $p_0 = 1$	4	Bandes distinctes.
a	3344,5	29'891,3				
b	3341,7	29'916,3	29'978	II $p' = 1$; $p_0 = 1$	3	
b	3328,9	30'031,3				
c	3320,0	30'111,9	30'139	I $p' = 2$; $p_0 = 2$	6	
c	3314,7	30'160,0				
d	3305,1	30'247,6	30'286	II $p' = 2$; $p_0 = 2$	4	
d	3299,9	30'295,3				
e	3296,2	30'329,3	30'348	I $p' = 1$; $p_0 = 0$	6	
e	3289,9	30'387,3				
f	3281,3	30'467,0	30'495	II $p' = 1$; $p_0 = 0$	5	
f	3274,4	30'531,2				
g	3267,6	30'594,7	30'594	II $p' = 3$; $p_0 = 3$	7	
g	3258,3	30'682,0	30'656	I $p' = 2$; $p_0 = 1$		
h	3254,4	30'718,8	30'755	I $p' = 4$; $p_0 = 4$	6	
h	3247,3	30'786,0				
i	3241,1	30'844,9	30'902	II $p' = 4$; $p_0 = 4$	6	Bandes floues.
i	3234,1	30'911,6				
j	3231,4	30'937,4	30'964	I $p' = 3$; $p_0 = 2$	5	
j	3228,7	30'963,3				
k	3222,1	31'026,7	31'063	I $p' = 5$; $p_0 = 5$	5	
k	3216,9	31'076,9				
l	3215,0	31'095,2	31'141	II $p' = 3$; $p_0 = 2$	6	
l	3212,7	31'117,5				
m	3207,3	31'169,9	31'210	II $p' = 5$; $p_0 = 5$	6	
m	3202,0	31'211,7	31'173	I $p' = 2$; $p_0 = 0$		
n	3199,0	31'250,8	31'272	I $p' = 4$; $p_0 = 3$	7	
n	3196,1	31'279,1				
o	3190,9	31'330,1	31'371	I $p' = 6$; $p_0 = 6$	9	Bandes très floues.
o	3180,2	31'335,5	31'419	II $p' = 4$; $p_0 = 3$		
p	3177,5	31'462,2	31'481	I $p' = 3$; $p_0 = 1$	8	
p	3172,2	31'514,8				

Aldéhyde acétique (suite)

Indication des bandes	λ air obs. Å	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs. cm ⁻¹	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc. cm ⁻¹	Etats de vibration	Inten- sité	Observations
π	{ 3168,2 3162,4	{ 31'554,6 31'612,4	31'580	I $p' = 5$; $p_0 = 4$	6	Bandes très floues.
q	{ 3155,5 3148,8	{ 31'681,6 31'749,0	31'679 31'727	I $p' = 7$; $p_0 = 7$ II $p' = 5$; $p_0 = 4$	7	
r	{ 3142,9 3135,4	{ 31'808,6 31'884,6	31'826	II $p' = 7$; $p_0 = 7$	6	
s	{ 3130,7 3120,8	{ 31'932,5 32'033,8	31'936 31'998	II $p' = 4$; $p_0 = 2$ I $p' = 3$; $p_0 = 0$	7	
t	{ 3118,5 3112,4	{ 32'057,4 32'120,3	32'097	I $p' = 5$; $p_0 = 3$	6	
u	{ 3109,6 3104,1	{ 32'149,2 32'206,1	32'145 32'196	II $p' = 3$; $p_0 = 0$ I $p' = 7$; $p_0 = 6$	6	
v	{ 3102,7 3098,1	{ 32'220,7 32'268,5	32'244	II $p' = 5$; $p_0 = 3$	6	
w	{ 3089,1 3084,2	{ 32'362,5 32'413,9	32'405	I $p' = 6$; $p_0 = 4$	6	
x	{ 3080,1 3074,0	{ 32'457,1 32'521,5	32'453 32'504	II $p' = 4$; $p_0 = 1$ I $p' = 8$; $p_0 = 7$	7	
1	{ 3067,3 3062,6	{ 32'592,5 32'642,5	32'614	I $p' = 5$; $p_0 = 2$		Bandes sans structure.
2	{ 3060,5 3054,4	{ 32'664,9 32'730,2	32'662 32'713	II $p' = 5$; $p_0 = 1$ I $p' = 7$; $p_0 = 5$		
3	{ 3049,4 3046,2	{ 32'783,8 32'818,3	32'825	I $p' = 4$; $p_0 = 0$		
4	{ 3044,9 3041,7	{ 32'832,3 32'866,8	32'860	II $p' = 7$; $p_0 = 5$		
5	{ 3032,3 3027,1	{ 32'969,8 33'025,3	32'970 33'021	II $p' = 6$; $p_0 = 2$ I $p' = 8$; $p_0 = 6$		
6	{ 3025,6 3020,8	{ 33'041,7 33'094,2	33'069	II $p' = 6$; $p_0 = 3$		
7	{ 3012,3 3007,9	{ 33'187,6 33'236,1	33'230	I $p' = 7$; $p_0 = 4$		
8	{ 3005,4 3000,1	{ 33'263,8 33'322,5	33'278	II $p' = 7$; $p_0 = 3$		
9	{ 2997,3 2992,4	{ 33'353,7 33'408,3	33'377	II $p' = 7$; $p_0 = 4$		
10	{ 2983,7 2981,6	{ 33'505,7 33'529,3	33'538	I $p' = 8$; $p_0 = 5$		
11	{ 2979,5 2976,2	{ 33'552,9 33'590,1	33'586	II $p' = 8$; $p_0 = 4$		
12	{ 2974,7 2971,8	{ 33'607,1 33'639,8	33'650	I $p' = 5$; $p_0 = 0$		
13	{ 2957,5 2954,2	{ 33'802,5 33'840,3	33'795	II $p' = 5$; $p_0 = 0$		
14	{ 2950,6 2947,8	{ 33'881,5 33'913,7	33'894	II $p' = 9$; $p_0 = 5$		
15	{ 2944,8 2940,5	{ 33'948,3 33'997,9	33'958 33'993	I $p' = 6$; $p_0 = 1$ II $p' = 9$; $p_0 = 6$		

Aldéhyde acétique (suite)

Indication des bandes	λ air obs. Å	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs. cm ⁻¹	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc. cm ⁻¹	Etats de vibration	Inten- sité	Observations
16 {	2933,3 2931,1	34'081,4 34'106,9	34'103	II $p' = 6$; $p_0 = 1$		
17 {	2926,4 2919,2	34'161,7 34'246,0	34'165 34'202	I $p' = 5$; $p_0 = -1$ II $p' = 10$; $p_0 = 6$		
18 {	2912,2 2907,1	34'328,3 34'388,5	34'374	I $p' = 4$; $p_0 = -3$		
19 {	2902,3 2899,9	34'445,4 34'473,9	34'473	I $p' = 6$; $p_0 = 0$		
20 {	2898,6 2895,5	34'489,3 34'526,3	34'510	II $p' = 11$; $p_0 = 7$		
21 {	2887,1 2884,0	34'626,7 34'663,9	34'620	II $p' = 6$; $p_0 = 0$		
22 {	2880,8 2876,8	34'702,4 34'750,7	34'719	II $p' = 8$; $p_0 = 3$		
23 {	2873,4 2871,2	34'791,8 34'818,4	34'781	I $p' = 7$; $p_0 = 1$		
24 {	2867,4 2864,3	34'864,6 34'902,3	34'882	I $p' = 9$; $p_0 = 4$		
25 {	2857,0 2854,4	34'991,5 35'023,4	34'990	I $p' = 6$; $p_0 = -1$		
26 {	2850,6 2848,0	35'070,1 35'102,1	35'089	I $p' = 8$; $p_0 = 2$		
27 {	2844,0 2840,7	35'151,4 35'192,3	35'190	I $p' = 10$; $p_0 = 5$		
28 {	2832,4 2827,9	35'295,4 35'351,6	35'298 35'335	I $p' = 7$; $p_0 = 0$ II $p' = 10$; $p_0 = 5$		
29 {	2826,8 2823,7	35'365,3 35'404,1	35'397	I $p' = 9$; $p_0 = 3$		

La concordance entre les valeurs observées et calculées n'est pas mauvaise, vu que la plupart des bandes ont des limites indistinctes. Les fréquences de vibration sont donc :

$$\alpha' = 825 \quad \text{et} \quad \alpha_0 = 517 \text{ cm}^{-1}.$$

Elles sont donc toutes les deux plus petites que les valeurs correspondantes pour l'aldéhyde formique. Pourtant la relation $\frac{\alpha'}{\alpha_0}$ est du même ordre de grandeur pour ces deux aldéhydes. Nous donnons ci-dessous un schéma pour la distribution des bandes de vibration.

Schéma des bandes de vibration de la molécule CH_3CHO

I. $\nu = 29'523 + (p' - p_0)825 + (825 - 517)p_0$

$p_0 \rightarrow$	-1	0	1	2	3	4	5	6	7
$p' \downarrow$			29006 (-)						
-2									
-1	29215 (=)	28698 (o)							
0		29523 (A)							
1		30348 (e)	29831 (x)						
2		31173 (m)	30656 (g)	30139 (c)					
3		31998 (s)	31481 (p)	30964 (j)					
4		32825 (3)	—	—	31272 (n)	30755 (n)			
5	34165 (17)	33650 (12)	—	32614 (1)	32097 (t)	31580 (π)	31063 (k)		
6	34990 (25)	34473 (19)	33958 (15)	—	—	32405 (w)	r	31371 (o)	
7		35298 (28)	34781 (23)	—	—	33230 (7)	32713 (2)	32196 (u)	31679 (q)
8				35089 (26)	—	—	33538 (10)	33021 (3)	32504 (x)
9					35397 (29)	34882 (24)	—	—	—
10							35190 (27)	—	—

II. $\nu = 29'670 + (p' - p_0)825 + (825 - 517)p_0$

$p_0 \rightarrow$	0	1	2	3	4	5	6	7
$p' \downarrow$								
-1	28845 (°)							
0	29670 (B)							
1	30495 (f)	29978 (b)						
2	31320 (o)	—	30286 (d)					
3	32145 (n)	—	31111 (l)	30594 (g)				
4	32970 (5)	32453 (x)	31936 (s)	31419 (o)	30902 (i)			
5	33795 (13)	32662 (2)	—	32244 (v)	31727 (q)	31210 (m)		
6	34620 (21)	34103 (16)	32970 (5)	33069 (6)	—	—		
7			—	33278 (8)	33377 (9)	32860 (4)	—	31826 (r)
8				34719 (22)	33586 (11)	—		
9					—	33894 (14)	33993 (15)	
10						35335 (28)	34202 (17)	
11								34510 (20)

3. Analyse de la structure fine. — Les bandes A-B-a-b-c montrent une structure fine distincte.

La figure 18 est un agrandissement montrant cette partie du spectre. Les lignes ne sont pas distribuées d'une façon particulièrement régulière; mais on trouve les lignes les plus intenses au milieu de la bande, celle-ci présente une dégradation successive des deux côtés.

Du côté des ondes courtes, la structure semble être moins compliquée et l'on y trouve les lignes les plus distinctes.

Pour la molécule d'aldéhyde acétique il faut compter trois moments d'inertie inégaux, on peut s'attendre alors à une structure fine très compliquée.

Cependant, il semble que la plupart des lignes qu'on observe dans le spectre correspondent au même moment d'inertie; ce qui fait supposer qu'un des trois moments d'inertie diffère fortement des deux autres moments d'inertie.

En nous basant sur cette supposition, nous avons essayé une analyse de la structure fine. Nous avons trouvé que la plupart des lignes plus intenses se laissent ordonner en un système de trois paraboles : une branche R, une branche P et une branche Q. Les tableaux suivants donnent les mesures et les valeurs calculées pour les bandes A, B et α .

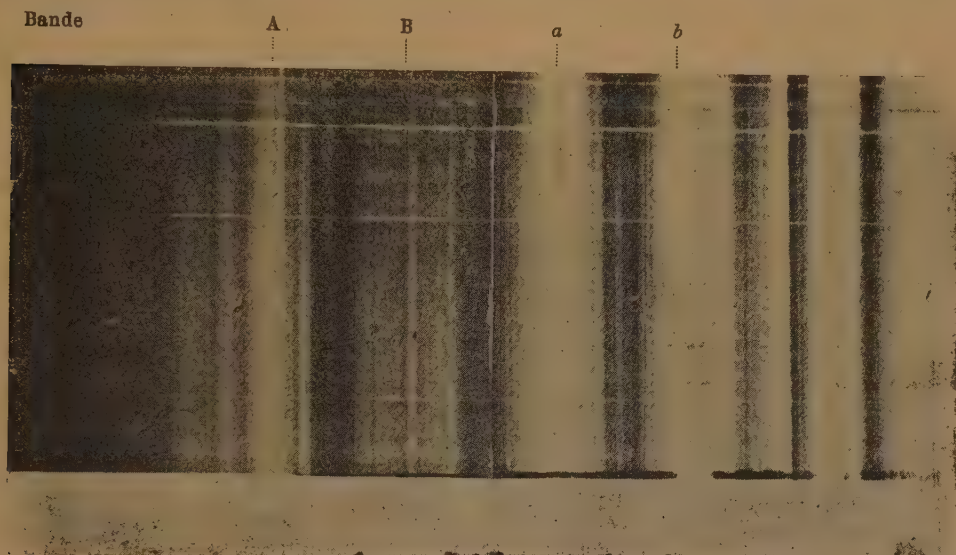


Fig. 18. — Agrandissement du spectre d'absorption de l'aldéhyde acétique.

Aldéhyde acétique

BANDE A

$$\nu_0 = 29490,0 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu = 29'490,0 + 21 \text{ m.} - 1,85 \text{ m}^2$$

N ^{os}	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc.	Etats de rotation	Inten- sité	Observations
1	3399,68	29'406,0	29'400,3	P (3)	2	
2	3398,78	29'413,7	29'412,3	Q (6)	3	
3	3397,53	29'425,0			4	
4	3396,53	29'433,7	29'434,5	Q (5)	4	
5	3395,56	29'441,5	29'440,6	P (2)	7	
6	3393,88	29'456,2	29'453,0	Q (4)	4	
7	3393,02	29'464,0	29'467,1	P (1)	5	
8	3391,66	29'475,3	29'479,0	Q (2)	7	Q(3) = 29468
9	3390,30	29'487,5	29'486,3	Q (1)	5	
10	3389,51	29'494,4			4	
11	3388,65	29'501,4			6	
12	3387,93	29'508,4	29'509,1	R (1)	6	
13	3386,21	29'523,2	29'524,6	R (2)	10	Ligne la plus intense
14	3384,85	29'534,5	29'536,3	R (3)	6	
15	3383,88	29'543,2	29'544,4	R (4)	6	
16	3383,38	29'547,6	29'548,7	R (5)	9	
17	3382,77	29'552,9	29'549,4	R (6)	8	
Absorption jusqu'à						
	3381,48	29'564,2				

Aldéhyde acétique

BANDE B

$\nu_0 = 29655,0 \text{ cm}^{-1}$ $\nu = 29'655,0 + 21 \text{ m} - 1,85 \text{ m}^2$

N ^{os}	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc	Etats de rotation	Inten- sité	Observations
1	3377,18	29'601,9	29'599,5	Q (5)	3	P(1) = 29'632,1
2	3376,75	29'605,4	29'605,6	P (2)	3	
3	3376,21	29'610,6			3	
4	3375,56	29'615,9			3	
5	3375,13	29'620,3	29'618,0	Q (4)	4	
6	3373,95	29'630,4	29'632,8	Q (3)	4	
7	3373,23	29'637,0			4	
8	3372,65	29'641,4			4	
9	3372,07	29'646,6	29'644,9	Q (2)	5	
10	3371,57	29'651,0	29'651,3	Q (1)	5	
11	3371,14	29'655,4			4	
12	3370,71	29'658,9			4	
13	3369,56	29'668,6			9	
14	3368,98	29'673,9	29'674,1	R (1)	10	
15	3367,47	29'687,1	29'689,6	R (2)	8	
16	3366,60	29'695,1			7	
17	3365,84	29'702,1	29'701,3	R (3)	6	
18	3365,30	29'706,5	29'709,0	R (4)	9	
19	3364,36	29'714,5	29'713,7	R (5)	8	
Absorption jusqu'à						
	3363,14	29'726,0				

Aldéhyde acétique

BANDE a

$\nu_0 = 29800,0 \text{ cm}^{-1}$ $\nu = 29'800,0 + 21 \text{ m} - 1,85 \text{ m}^2$

N ^{os}	λ air obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. obs.	$\frac{1}{\lambda}$ vac. calc.	Etats de rotation	Inten- sité	Observations
1	3358,28	29'768,4	29'763,0	Q(4)	4	Q(3) = 29'779,7
2	3357,34	29'777,3	29'777,1	P(1)	5	
3	3356,30	29'786,2	29'788,9	Q(2)	3	
4	3354,97	29'797,7	29'796,3	Q(1)	5	
5	3353,67	29'809,3			6	
6	3352,23	29'822,6	29'819,1	R(1)	7	R(5) = 29'858,7
7	3351,33	29'830,6			9	
8	3350,79	29'835,1	29'834,6	R(2)	8	
9	3349,42	29'847,5	29'846,3	R(3)	10	
10	3348,41	29'856,5	29'854,0	R(4)	10	
11	3345,53	29'882,3			2	
12	3342,87	29'905,6			2	

La figure ci-dessous montre le graphique du système de lignes observées et calculées pour la bande A. On voit que la concordance entre les deux spectres est

assez bonne. Pour les trois bandes nous avons employé les mêmes formules pour le calcul. Elles sont :

$$R(m) = \nu_0 + 21m - 1,85m^2$$

$$P(m) = \nu_0 - 21m - 1,85m^2$$

$$Q(m) = \nu_0 - 1,85m - 1,85m^2.$$

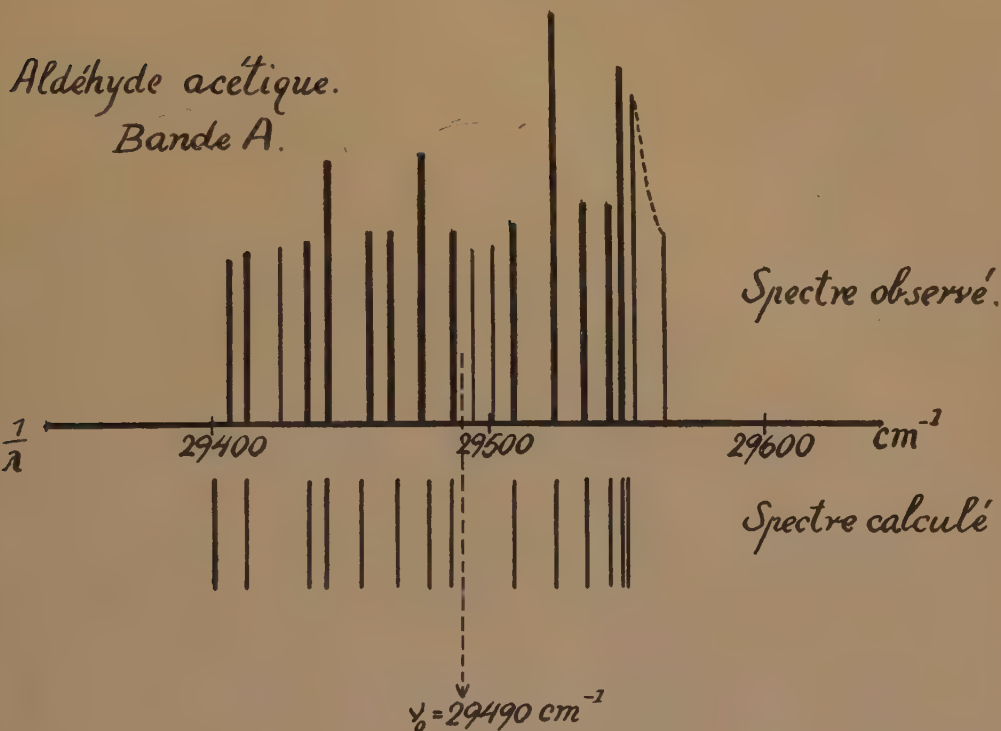


Fig. 19.

Nous avons donc pour les constantes B et C les valeurs :

$$B_0 + B' = 21$$

$$C = -1,85$$

et

$$C = B' - B_0,$$

nous avons :

$$B_0 = 11,4$$

$$B' = 9,6$$

$$C = -1,85.$$

4. Calcul du moment d'inertie de l'aldéhyde acétique. — Nous pouvons maintenant calculer le moment d'inertie apparent autour d'un axe de rotation. Nous avons les relations :

$$B_0 = \frac{h}{8\pi^2 \cdot c \cdot J_0} = 11,4$$

$$B' = \frac{h}{8\pi^2 \cdot c \cdot J'} = 9,6$$

d'où nous trouvons :

$$J_0 = 2,43 \cdot 10^{-40}$$

$$J' = 2,88 \cdot 10^{-40}.$$

En comparant ces valeurs avec celles de l'aldéhyde formique, nous voyons que

nous avons $\frac{J'}{J_0} = 1,11$ pour l'aldéhyde formique, la même

relation pour l'aldéhyde acétique est $\frac{J'}{J_0} = 1,49$. C'est-à-dire que l'influence de l'activation de la molécule sur le moment d'inertie est plus forte pour l'aldéhyde acétique que pour l'aldéhyde formique.

Il est remarquable que le moment d'inertie trouvé (on ne doit prendre J que pour une valeur approximative) est seulement 1,8 fois plus grand que le moment d'inertie de l'aldéhyde formique.

Nous interprétons le fait, que le moment d'inertie de l'aldéhyde acétique est environ deux fois plus grand que celui de l'aldéhyde formique, en supposant que les deux atomes de carbone aussi bien que l'atome d'oxygène — c'est-à-dire les trois atomes lourds — se trouvent presque dans le même axe. Ainsi la rotation doit avoir lieu autour de cet axe A-A'. On peut alors s'imaginer le modèle ci-dessous.



Fig. 20. — Modèle de la molécule CH_3CHO .

Dans ce modèle la masse rotatoire (les 4 atomes d'hydrogène) est deux fois plus grande que dans l'aldéhyde formique.

5. Influence de la température. — En comparant l'absorption de l'aldéhyde acétique à la température ordinaire avec le spectre obtenu à 190° , on trouve un changement intéressant.

Tandis que les bandes avec structure fine ne sont pas modifiées, les bandes floues, c'est-à-dire les bandes s -29 ont disparu. Au lieu de ces bandes on observe une absorption continue.

Un examen de la photolyse de l'aldéhyde acétique à une température élevée serait sûrement très important pour l'interprétation de ce changement dans le spectre. De même que l'étude des réactions photochimiques d'un corps doit être faite en se basant sur l'examen du spectre d'absorption, de même l'étude de la photochimie pourrait faciliter l'interprétation du spectre.

Une influence analogue de la température est trouvée par DE HEMPTINNE pour le spectre de l'aldéhyde benzoïque.

III

ALDÉHYDE PROPIONIQUE

La substance employée provenait de F.-C. Kahlbaum. Nous l'avons purifiée par plusieurs distillations fractionnées. La dernière distillation était faite dans le vide dans un appareil muni d'une colonne de Witmer de 30 centimètres, toutes les jonctions soudées de manière que les vapeurs ne viennent en contact qu'avec du verre.

L'aldéhyde était reçu dans de petites ampoules de verre de Jena et soudées immédiatement.

L'absorption de la vapeur d'aldéhyde propionique a été étudiée à la température ordinaire sous une épaisseur de 1 mètre dans le tube (fig. 1).

Contrairement à des indications antérieures, nous avons trouvé pour cet aldéhyde une absorption discontinue. Le spectre consiste en une série de bandes 6-7 Å de largeur qui sont très près l'une à l'autre. Il est difficile de les mesurer parce que les limites des bandes sont très floues. Il n'est pas possible de distinguer une structure dans chaque bande. Les bandes deviennent plus intenses vers l'ultra-violet lointain et se fondent en une absorption continue. Le tableau suivant montre les bandes mesurées ; leur intensité est indiquée de 1 à 10.

Aldéhyde propionique

Indication des bandes	λ air en Å	λ vac. en Å	$\frac{1}{\lambda}$ vac. en cm^{-1}	Intensité
<i>a</i>	{ 3406,2 3399,7	{ 3407,2 3400,7	{ 29'350 29'406	1
<i>b</i>	{ 3392,6 3385,9	{ 3393,6 3386,9	{ 29'467 29'526	2
<i>c</i>	{ 3381,9 3374,1	{ 3382,9 3375,1	{ 29'560 29'629	2
<i>d</i>	{ 3370,8 3363,9	{ 3371,8 3364,9	{ 29'658 29'719	4
<i>e</i>	{ 3360,6 3356,4	{ 3361,6 3357,4	{ 29'748 29'785	3
<i>f</i>	{ 3355,2 3351,0	{ 3356,2 3352,0	{ 29'796 29'833	3
<i>g</i>	{ 3343,6 3339,6	{ 3344,6 3340,6	{ 29'899 29'935	5
<i>h</i>	{ 3336,1 3332,3	{ 3337,1 3333,3	{ 29'966 30'000	6
<i>i</i>	{ 3331,4 3324,9	{ 3332,4 3325,9	{ 30'008 30'067	6
<i>k</i>	{ 3322,0 3316,4	{ 3323,0 3317,4	{ 30'093 30'144	8
<i>l</i>	{ 3313,4 3307,5	{ 3314,4 3308,5	{ 30'171 30'225	5
<i>m</i>	{ 3305,1 3299,5	{ 3306,1 3300,5	{ 30'247 30'298	5
<i>n</i>	{ 3298,1 3294,2	{ 3299,0 3295,1	{ 30'312 30'348	9
<i>o</i>	{ 3288,7 3284,8	{ 3289,6 3285,7	{ 30'399 30'435	8
<i>p</i>	{ 3276,7 3272,3	{ 3277,6 3273,2	{ 30'510 30'551	8
<i>q</i>	{ 3269,0 3262,0	{ 3269,9 3263,2	{ 30'582 30'645	7
<i>r</i>	{ 3258,7 3248,9	{ 3259,6 3249,8	{ 30'679 30'771	8

les bandes *e* et *f*
sont difficiles
à distinguer

Nous ne pouvons donner qu'approximativement l'étendue de l'absorption continue, les limites n'étant pas distinctes.

Nous avons déterminé les limites pour l'absorption continue pour trois quantités différentes de l'aldéhyde, dans un volume de 455 cm^3 ; elles sont :

Gramme	Absorption entre λ	Absorption entre $\frac{1}{\lambda}$ vac
0,1895	3246-2530 Å	30800-39525 cm ⁻¹
0,2750	3260-2485 Å	30675-40240 cm ⁻¹
0,3458	3272-2485 Å	30550-40240 cm ⁻¹

Les états de vibration ne sont pas analysés. Les bandes sont très indistinctes et floues, et de plus la région à mesurer est très petite (150 Å) 420 cm⁻¹, il est ainsi tout à fait impossible de déterminer la fréquence de vibration. Il semble cependant qu'on peut y retrouver une période d'environ 300 cm⁻¹ comme pour l'aldéhyde acétique.

Nous trouvons donc que si le nombre d'atomes C dans les aldéhydes aliphatiques croît, il se produit une dégénération progressive des mouvements quantifiés des molécules (à ce sujet voir le résumé du spectre de vapeur).

IV

CHLORAL

Le spectre d'absorption de la vapeur de chloral montre deux régions d'absorption continue, correspondant à l'absorption du groupe carbonyle et l'absorption générale dans l'ultraviolet lointain, que nous retrouvons dans le spectre de la solution hexanique. Dans le spectre de solutions, nous trouvons, ainsi que pour l'aldéhyde acétique et l'aldéhyde propionique, un épaulement dans la région de la courbe d'absorption vers le visible.

Cependant il n'a pas été possible de démontrer dans le spectre de vapeur du chloral une discontinuité pour cette région. Donc le fait que les détails du spectre sont progressivement estompés, comme nous avons démontré pour l'aldéhyde formique et l'aldéhyde acétique, ainsi que pour l'aldéhyde propionique, s'applique aussi à la molécule de chloral. Enfin nous donnons quelques limites pour l'absorption continue. Les valeurs ne sont qu'approximatives parce que les limites d'absorption ne sont pas distinctes.

Chloral gramme	Absorption entre
0,1463	3030-2708 Å
0,2180	3008-2693 »

ÉTATS D'ACTIVATION DES ALDÉHYDES ALIPHATIQUES (RÉSUMÉ DU SPECTRE DE VAPEUR)

Pour les aldéhydes aliphatiques examinés, autre que le chloral, nous avons trouvé une absorption discontinue. Ceci est pour l'aldéhyde acétique et l'aldéhyde propionique un résultat nouveau en contradiction avec ceux obtenus jusqu'ici qui n'ont donné pour ces deux aldéhydes qu'une absorption continue.

Un nombre croissant d'atomes C produit une dégénération progressive de la structure du spectre. Ainsi dans le spectre de l'aldéhyde formique tous les états de vibration sont quantifiés dans la région $3700 \text{ \AA} - 2500 \text{ \AA}$.

Pour l'aldéhyde acétique les états de vibration sont quantifiés dans la région $3484 \text{ \AA} - 2825 \text{ \AA}$, où l'absorption continue commence.

Enfin pour l'aldéhyde propionique les états de vibration entre $3406 \text{ \AA} - 3249 \text{ \AA}$ sont seulement quantifiés.

Les énergies d'activation les plus petites sont donc pour ces trois aldéhydes :

HCHO	: $26'990 \text{ cm}^{-1} \sim 76'920 \text{ cal. pr. mol. gr.}$	[en calculant au moyen de la bande α]
CH ₃ CHO	: $29'690 \text{ cm}^{-1} \sim 84'617$	»
C ₂ H ₅ CHO	: $29'350 \text{ cm}^{-1} \sim 83'648$	»

L'analyse du spectre a montré que cette bande correspond à un état électronique différent de toutes les autres bandes. Aussi pour l'aldéhyde acétique est-il bien possible que les bandes 0, 00, —, = correspondent à un état électronique spécial. Pour comparer les énergies d'activation des trois aldéhydes il vaudrait mieux utiliser l'énergie d'activation pour les systèmes de bandes correspondant aux mêmes passages d'électrons.

Nous obtenons cela en employant pour le calcul la bande A du spectre de l'aldéhyde formique et la bande A de l'aldéhyde acétique.

HCHO	: $28'280 \text{ cm}^{-1} \sim 80'598 \text{ cal. pr. mol. gr.}$
CH ₃ CHO	: $29'409 \text{ cm}^{-1} \sim 83'815$ »
C ₂ H ₅ CHO	: $29'350 \text{ cm}^{-1} \sim 83'648$ »

nous trouvons donc que l'énergie d'activation est presque la même pour l'aldéhyde acétique et pour l'aldéhyde propionique, tandis que pour l'aldéhyde formique elle est plus petite.

La différence entre l'aldéhyde formique et l'aldéhyde acétique est égale à

$$1129 \text{ cm}^{-1} \sim 3217 \text{ cal. pr. mol. gr.}$$

DEUXIÈME PARTIE

SPECTRES D'ABSORPTION DES SOLUTIONS

I

INTRODUCTION

Les spectres d'absorption des aldéhydes aliphatiques ont été étudiés quantitativement pour la première fois en 1912 par V. HENRI et BIELECKI ⁽³⁰⁾. Ces auteurs ont étudié les aldéhydes en C_2 , C_3 et C_4 et ont montré que les courbes d'absorption se développaient de la même manière : une bande d'absorption large avec maximum (pour solutions aqueuses) pour $2800 \text{ \AA}$, puis en allant vers des ondes plus courtes, l'absorption est affaiblie. La courbe passe un minimum à $2300 \text{ \AA}$, puis l'absorption augmente dans la région ultraviolette lointaine sans atteindre à un maximum. V. HENRI et BIELECKI ont interprété la bande $\lambda = 2800 \text{ \AA}$ comme étant la bande d'absorption du groupe carbonyle. Des recherches plus récentes ont confirmé cette interprétation.

En 1912 PURVIS et CLELAND ⁽⁴⁵⁾ ont étudié l'absorption des trois premiers aldéhydes aliphatiques. Ces recherches ne sont que qualitatives et elles sont faites principalement sur des solutions alcooliques. A l'emploi d'alcool comme solvant il y a l'objection que les aldéhydes se combinent assez vite avec l'alcool.

D'après mes recherches on retrouve par exemple pour une solution molaire d'aldéhyde acétique dans l'alcool, après 24 heures seulement, environ 13 % de l'aldéhyde à l'état libre à cause de formation d'acétal.

De nouvelles recherches sur l'absorption de ces corps semblent être fondées non seulement par ce qu'il sera possible d'employer une technique meilleure, mais aussi par ce que les corps auront une importance toujours croissante, aussi bien

dans l'industrie chimique que dans la chimie biologique (des travaux de Neuberg, Wieland, etc.).

Il n'est pas inutile d'appeler ici l'attention sur les grands soins qu'il faut prendre dans la purification et le traitement de corps aussi faiblement absorbant que les aldéhydes aliphatiques. Dans ce cas les soins donnés à la purification déterminent la valeur du travail.

Une forme énolique correspondant à la forme d'aldéhyde n'a pas encore été isolée pour les aldéhydes aliphatiques qui ne contiennent qu'un groupe de CO. Cette tautomérie est cependant bien possible et est même nécessaire pour plusieurs réactions caractéristiques des aldéhydes. Aussi dans ce travail on a pris les plus grands soins à éviter l'emploi de verre ordinaire dans la purification des divers aldéhydes et en faisant leurs solutions.

II

MÉTHODE EMPLOYÉE

Les spectres d'absorption étaient fait au moyen de deux spectrographes de quartz de Hilger. L'instrument (C_1) généralement employé donnait un bon spectre de lignes jusqu'à $\lambda = 2200 \text{ \AA}$, en utilisant comme source de lumière une étincelle condensée entre des électrodes de fer dans l'air. Pour l'extrême ultraviolet on employait un instrument plus petit (D_1). Il donnait avec une étincelle condensée de Cu dans l'air, sur des plaques spécialement sensibilisées, un bon spectre jusqu'à $\lambda = 1944 \text{ \AA}$.

Les plaques employées étaient des plaques de Lumière Σ sensibilisées pour l'extrême ultraviolet au moyen d'huile pour transformateur (d'après Duclaux et Jeantet).

Comme cuve d'absorption on s'est servi d'un tube Baly en quartz rodé ayant des fenêtres de quartz soudées.

Dans ce tube l'épaisseur était variable de 1 à 100 millimètres.

Les solvants organiques étaient purifiés d'après les méthodes données par V. HENRI et CASTILLE (²¹), ainsi purifiés qu'ils laissaient encore passer la ligne $\lambda 1944 \text{ \AA}$ du Cu sous une épaisseur de 10 millimètres. Quand on a employé de l'eau comme solvant, c'était de l'eau de conductivité soigneusement distillée.

La détermination du coefficient d'extinction moléculaire ϵ donné par la formule :

$$(1) \quad J = J_0 10^{-\epsilon dc}$$

(d = épaisseur en centimètres.

(c = concentration en molécules par litre).

était faite d'après la méthode spectrographique de V. HENRI (¹⁷).

D'après cette méthode on fait une série de spectres alternatifs à travers le solvant et à travers la même épaisseur de la solution. Dans une série d'expériences, les épaisseurs ont varié, par exemple de 2 à 60 millimètres.

Les temps d'exposition exactement mesurés étaient choisis de façon que le temps de pose employé pour photographier la solution était plus long (par exemple 60") que pour le solvant (par exemple 10").

Au moyen d'une loupe (une loupe binoculaire de Zeiss), on doit chercher sur les plaques les points où les spectres du solvant et les spectres de la solution contigus ont obtenu le même noircissement et l'on note les longueurs d'onde.

Pour ces points, nous avons l'expression suivante (loi de Schwarzschild) :

$$(2) \quad \frac{J}{J_0} = \left(\frac{t_0}{t} \right)^n$$

où t_0 est le temps de pose employé pour photographier le solvant,
et t » » » » » la solution,

et n est une constante des plaques ayant une valeur généralement peu déviant de 1.

Pour nos plaques, nous avons $n = 0,9$.

En combinant l'expression (2) avec la formule (1), nous avons pour le calcul de ϵ :

$$\epsilon = \frac{0,9}{c \cdot d} \cdot \log \frac{t}{t_0}$$

Les figures représentant les courbes d'absorption ont comme abscisse les valeurs de $\frac{1}{\lambda}$ en cm^{-1} et comme ordonnée les valeurs de $\log \epsilon$.

Quant à l'exactitude de la méthode employée, on doit se rendre compte que quand il s'agit de mesures d'absorption, il est difficile de répondre à une telle question.

Dans un travail récent de v. HALBAN ⁽¹⁵⁾ l'auteur a comparé des méthodes différentes pour déterminer l'extinction et a montré qu'avec la méthode spectrographique, on ne peut obtenir avec les plus grands soins dans la réalisation qu'une exactitude de 2-5 % pour l'extinction quand 90-50 % de la lumière sont absorbés.

III

ALDÉHYDE FORMIQUE

1. Absorption de l'aldéhyde formique en solution hexanique. — AUERBACH et BARSCHALL ⁽¹⁾ ont montré que l'aldéhyde formique en solution aqueuse est polymérisée et hydratée. Le spectre d'absorption donne, comme nous le verrons, le même résultat. Pour l'étude de l'absorption de l'aldéhyde formique monomoléculaire, il faut se servir de solutions dans des solvants non aqueux. HARRIES ⁽¹⁶⁾ a montré que l'aldéhyde formique est soluble dans de tels solvants en préparant une solution de la substance dans l'éther à la température de l'air liquide.

L'examen des solutions non aqueuse de l'aldéhyde formique est difficile, puisqu'elles doivent être étudiées à une température inférieure à -21° . A une température plus élevée une polymérisation aura lieu.

Nous avons obtenu une solution d'aldéhyde formique monomoléculaire dans l'hexane refroidi à -70° par absorption de la vapeur d'aldéhyde formique, faite par dépolymérisation du trioxyméthylène. Immédiatement après, la solution était spectrographiée dans un tube à épaisseur variable, tout en quartz, ayant des fenêtres de quartz soudées, entouré d'un premier manchon refroidissant contenant l'éther + CO_2 , et d'un deuxième manchon extérieur bien évacué. Le spectre obtenu montre que la solution d'aldéhyde formique monomoléculaire absorbe d'une façon discontinue. Le spectre est formé d'une série d'au moins 17 bandes de 10 à 40 Å de largeur distribuée entre 3542 et 2750 Å. Elles correspondent aux états successifs de vibration, observés dans le spectre de vapeur.

La table suivante donne la position des bandes, les maxima, l'intensité et les valeurs correspondantes dans le spectre d'absorption de la vapeur.

Aldéhyde formique en solution hexanique Bandes sans structure				Aldéhyde formique à l'état de vapeur Bandes avec structure fine		
Indication des bandes	Absorption entre	Maximum	Intensité	Indication des bandes	Absorption entre	Ligne la plus intense
A	3542-3520	3530	2	A	3567-3517	3530,7
B'	3443-3430	3435	1	B'	3456-3418	3430,9
B	3405-3380	3392	3	B	3416-3377	3389,3
C'	3305-3290	3295	2	C'	3324-3288	3294,7
C	3278-3250	3265	5	C	3288-3249	3260,4
D''	3220-3205	3212	1	D''	3231-3198	3203,3
D'		3170	3	D'	3198-3164	3170,4
D	3170-3140	3145	8	D	3164-3133	3143,4
E''	3090-3080	3085	2	E''	3102-3082	3088,7
E'				E'	3075-3049	3054,2
E	3070-3028	3043	9	E	3048-3028	3035,8
F''	2995-2982	2985	4	F''	2999-2975	2978,9
F'				F'	2969-2948	2951,9
F	2962-2930	2940	10	F	2948-2928	2935,0
G'''	2915-2910		1	G'''	2919-2902	
G''	2900-2880		3	G''	2898-2874	
G' + G	2864-2830		7	G' + G	2863-2835	
H''	2800-2785		2	H''	2801-2786	
H' + H	2765-2750		3	H' + H	2775-2743	

Tandis que ces bandes ont une structure fine dans la vapeur correspondant à la rotation quantifiée de la molécule, dans le spectre de la solution, elles sont continues ; la rotation n'est donc plus quantifiée. L'explication de ce résultat est que le temps entre deux collisions d'une molécule d'aldéhyde formique avec les molécules du solvant est plus court que le temps de la rotation de la molécule. Le passage aux états de rotation plus élevé ne peut pas être quantifié — tous les passages sont possibles — et nous trouvons une absorption continue.

La figure 21 montre le spectre de la vapeur et le spectre de la solution hexanique, tous deux faits avec le même spectrographe.

Le maximum d'absorption se trouve pour la vapeur à la bande F, la ligne la plus intense est $\lambda = 2935,0 \text{ \AA}$. La même bande est dans le spectre hexanique la plus intense, ayant son maximum pour $\lambda = 2940 \text{ \AA}$. Il semble ainsi qu'il y a un déplacement faible (ca. $5 \text{ \AA}$) vers le rouge.

Nous ne pouvons pas déterminer ϵ pour l'aldéhyde formique. Même à la basse température employée la substance se polymérisait très vite. De même il n'était pas possible d'obtenir une valeur exacte pour la concentration.

Les expériences montrent que l'aldéhyde formique monomoléculaire absorbe dans la même région que l'aldéhyde acétique et l'aldéhyde propionique, pour lesquels nous avons trouvé en solution hexanique les maxima d'absorption $\lambda = 2934 \text{ \AA}$ et $\lambda = 2900 \text{ \AA}$.

2. L'aldéhyde formique en solution aqueuse. — Les solutions étaient produites tantôt en faisant dissoudre de la trioxyméthylène purifiée, tantôt en faisant passer

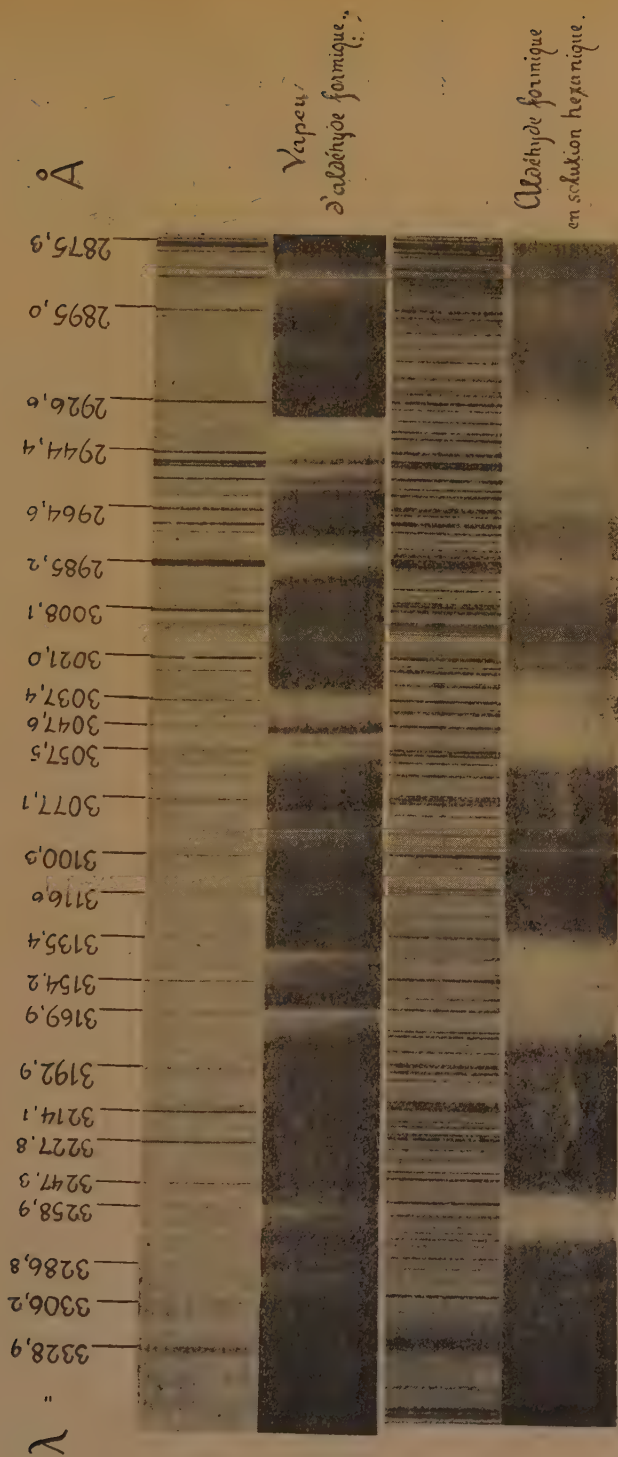


Fig. 21. — Agrandissement des spectres d'absorption de l'aldéhyde formique.

Afin de pouvoir estimer la polymérisation et l'hydratation de l'aldéhyde formique dans des solutions aqueuses, il sera très important de connaître le coefficient d'extinction de l'aldéhyde formique dans une solution non aqueuse. On a mentionné lors de la recherche sur la solution hexanique qu'il n'était pas possible de déterminer le coefficient d'extinction à cause de la rapide polymérisation. Pour l'estimer il faut donc le comparer aux autres aldéhydes aliphatiques.

Le spectre de vapeur aussi bien que la solution dans l'hexane nous a montré que l'aldéhyde formique absorbe dans la même région exactement que les autres aldéhydes aliphatiques. Nous savons de plus que le maximum d'absorption coïncide avec celui de l'aldéhyde acétique.

On ne se trompe sûrement pas en supposant que pour le maximum le coefficient d'absorption de l'aldéhyde formique a la même valeur que celui de l'aldéhyde acétique ; il est donc possible de calculer le rapport entre les molécules HCHO et les molécules hydratées.

On n'observe aucune absorption dans la région où le groupe CO a son absorption caractéristique, même pour une solution 12 fois molaire (36 %) sous une épaisseur de 60 millimètres, les rapports entre les temps de poses étant 1 : 6.

Nous avons donc pour la solution de l'aldéhyde formique $\varepsilon < 0,0097$. Pour l'aldéhyde acétique dans l'hexane nous avons $\varepsilon (\text{max.}) = 11.8$. Ainsi nous avons pour le calcul :

$$\frac{\varepsilon_{(\text{form.})}}{\varepsilon_{(\text{acét.})}} = \frac{1}{x}.$$

En employant dans cette expression les valeurs données ci-dessus nous trouvons $x = 1216$. La solution de l'aldéhyde formique contient donc moins (vraisemblablement beaucoup moins) d'une molécule HCHO pour 1 200 molécules hydratées ou polymérisées.

IV

L'ALDÉHYDE ACÉTIQUE

L'aldéhyde acétique employé était préparé et purifié comme il a été décrit pour le spectre de la vapeur. Nous avons étudié l'aldéhyde acétique en solution hexanique et en solution aqueuse. A cause de la volatilité de l'aldéhyde les solutions étaient préparées comme suit : une ampoule en verre de Jena contenant une quantité d'aldéhyde, pesée est cassée dans un flacon contenant le solvant.

Les solutions ainsi préparées étaient 0,5 molaires et ont été diluées jusqu'à 0,02 mol.

Le résultat de la recherche est indiqué dans la figure 23 et le tableau suivant :

Aldéhyde acétique	λ maximum	ϵ maximum	Épaulement λ	ϵ maximum	λ minimum	ϵ minimum
Solution aqueuse.....	2778 Å	8,7	3175 Å	1,5	2150 Å	0,24
Solution hexanique	2934 »	11,8	3330 »	1,2	2225 »	0,68

En comparant ce résultat avec les recherches antérieures, on voit qu'elles concordent en ce qui regarde les maxima et la valeur de ϵ . Du côté du visible on trouve un épaulement dans la courbe. Cet épaulement correspond à une deuxième bande plus faible qui est partiellement superposée à la bande d'absorption principale.

Ce résultat est bien en concordance avec le spectre de la vapeur, celui-ci ayant dans cette région des bandes à structure fine. Pour la solution aqueuse le maximum est déplacé de 150 Å vers l'ultraviolet par rapport à la solution hexanique.

D'après la table et les courbes, l'absorption de l'aldéhyde acétique est considérablement plus faible dans une solution aqueuse que dans l'hexane. On sait que l'aldéhyde acétique peut se combiner avec l'eau en formant des hydrates. Ainsi COLLES⁽⁸⁾ a isolé plusieurs hydrates solides à des basses températures. Pour une température de -55° jusqu'à -90° la composition de ces hydrates avait varié de

1 molécule d'aldéhyde pour 2 molécules d'eau à 1 molécule d'aldéhyde pour 1 molécule d'eau : une variation de 55 % aldéhyde à 71 % aldéhyde.

En se basant sur des mesures réfractrométriques HOMFREY ⁽²⁷⁾ a indiqué 41 % d'hydrate dans une solution aqueuse d'aldéhyde acétique, le reste étant présent à l'état libre. Mais cet auteur écrit lui-même que cette indication est : « A very rough estimate, still it gives a value which is probably of the right order ».

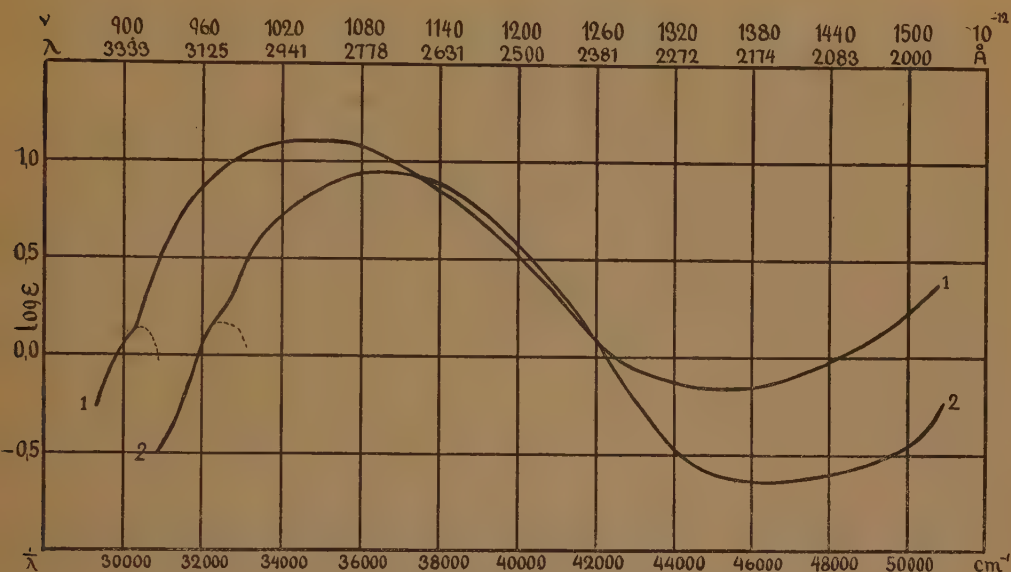
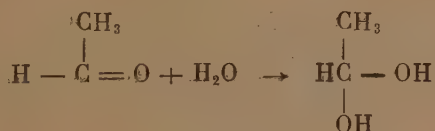


Fig. 23. — Courbes d'absorption de l'aldéhyde acétique.

1. Solution hexanique.

2. » aqueuse.

En formant l'hydrate, le groupe carbonyle, c'est-à-dire le chromophore donnant la bande d'absorption caractéristique disparaît.



La recherche sur l'aldéhyde chloral a montré que l'hydrate de l'aldéhyde n'absorbe pas sélectivement, mais qu'il n'y a qu'une absorption très faible dans l'ultraviolet extrême. Les solutions aqueuses absorbent plus faiblement que les solutions hexaniques. Nous expliquons cette différence dans l'absorption entre les solutions en admettant une hydratation partielle dans les solutions aqueuses.

L'absorption est proportionnelle à la concentration du corps absorbant. Donc,

en supposant le contenu des molécules libres dans la solution hexanique = 100, nous avons $x = \%$ de molécules libres dans la solution aqueuse.

$$\frac{\varepsilon_{(\text{hexane})}}{\varepsilon_{(\text{aqueuse})}} = \frac{100}{x}$$

Donc nous avons $x = \frac{8,7 \cdot 100}{11,8} = 74$ en introduisant les valeurs mesurées pour les maxima de ε . Ainsi nous trouvons que les solutions (0.10-0,05 molaire) contiennent c. 26 % de l'aldéhyde sous forme hydratée.

L'absorption croissant dans l'ultraviolet extrême peut être due à :

1° L'absorption du groupe CH_3 comme le supposaient HENRI et BIELECKI (29).

Ou

2° L'aldéhyde contient une petite quantité de forme énolique qui absorbe dans cette région.

Dans la région de 2300 Å — 1950 Å, l'aldéhyde acétique bien purifié absorbe plus faiblement qu'il n'a été trouvé autrefois. Cependant nous trouvons toujours une absorption croissante dans cette région. Il est possible que cette absorption représente le commencement d'une bande d'absorption au groupe CH_3 ayant son maximum dans l'ultraviolet extrême non accessible dans la technique employée. L'étude de l'aldéhyde acétique dans la région de Schumann pourra en donner la solution.

Ici il faut remarquer que l'absorption croissante dans l'ultraviolet extrême semble être un phénomène général pour la plupart des composés aliphatiques.

D'après les recherches décrites dans le dernier chapitre de ce travail, l'énolisation ne peut pas être prise comme cause de cette absorption. La forme énolique de l'aldéhyde acétique a son maximum pour $\lambda = 2210$ Å justement là où l'aldéhyde acétique pur a son minimum dans l'absorption. Donc, il n'est pas impossible que les solutions aqueuses de l'aldéhyde acétique soigneusement faites contiennent quelques molécules énolisées, le nombre en étant très petit. Nous pouvons calculer le contenu maximum. Pour $\lambda = 2210$ Å une solution aqueuse d'aldéhyde acétique a $\varepsilon = 0.33$.

Nous savons que la liaison double entre deux atomes C correspond à une bande d'absorption ayant $\varepsilon (\text{max}) =$ ou $> 10'000$. Nous pouvons donc estimer que le rapport émol : aldéhyde est de 1 : 30'000.

Nous avons essayé s'il s'établissait peut-être un autre équilibre entre les deux formes, en les déposant pendant 30 jours dans des tubes soudés, à 0° aussi bien qu'à la température ordinaire. L'absorption des solutions n'était pas changée. La réaction des solutions a été déterminée colorimétriquement. Immédiatement après leur préparation les solutions montraient $p_{\text{H}+}$ 5,6 devenant plus acides après quelques heures.

V

ALDÉHYDE PROPIONIQUE

L'aldéhyde propionique a été examiné, comme l'aldéhyde acétique, aussi bien en solution hexanique qu'en solution aqueuse. Les solutions employées sont faites comme décrit pour l'aldéhyde acétique : en cassant des ampoules sous le solvant.

Les courbes suivantes ainsi que la table en donnent les résultats :

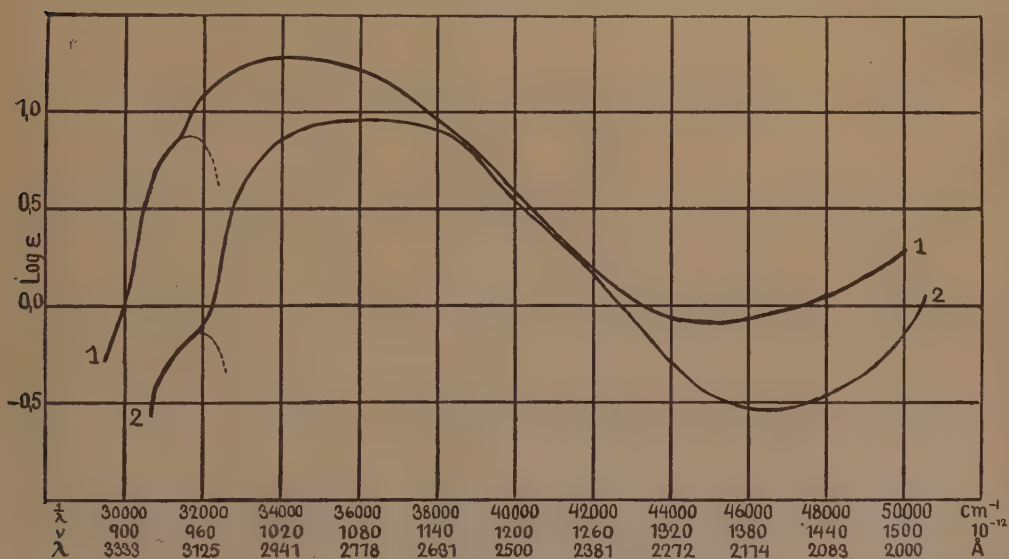


Fig. 24. — Courbes d'absorption de l'aldéhyde propionique.

1. Solution hexanique.

2. " aqueuse.

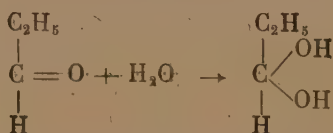
TABLE

Aldéhyde propionique	Maximum	$\epsilon_{(\max.)}$	Epaulement	$\epsilon_{(\max.)}$	Minimum	$\epsilon_{(\min.)}$
Solution aqueuse	2765 Å	9,1	3175 Å		2160 Å	0,32
Solution hexanique	2895 »	18,2	3330 »		2245 »	0,95

Le résultat est donc en tout parallèle à celui de l'aldéhyde acétique. Le maximum aussi bien que la grandeur de ϵ sont bien conformes aux indications d'autrefois. Cette nouvelle recherche a montré l'existence d'un épaulement qui correspond à l'absorption discontinue trouvée dans le spectre de vapeur. On a trouvé que l'absorption dans l'ultraviolet extrême était considérablement plus faible qu'autrefois.

Le déplacement du maximum pour la solution aqueuse par rapport à la solution hexanique est de $130 \text{ \AA}$. En le comparant avec l'aldéhyde acétique, l'aldéhyde propionique montre peu de déplacement vers les ondes plus courtes. Pour la solution hexanique le déplacement est de c. $40 \text{ \AA}$ et pour la solution aqueuse il est seulement c. $15 \text{ \AA}$. C'était intéressant que l'épaulement qui montre l'existence d'une seconde bande d'absorption dans les aldéhydes se trouve exactement dans la même région pour l'aldéhyde propionique que pour l'aldéhyde acétique. Le spectre de vapeur a montré que dans cette région les états de vibration sont quantifiés.

La grande différence dans la valeur du coefficient d'extinction dans les solutions hexaniques et solutions aqueuses peut s'interpréter comme dû à l'hydratation de l'aldéhyde :



Le calcul donne le rapport entre les molécules hydratées et libres basées sur la valeur de ϵ :

$$\frac{\epsilon_{(\text{hexanique})}}{\epsilon_{(\text{aqueuse})}} = \frac{100}{x} = \frac{18,2}{9,1}$$

$$x = 50.$$

Ainsi on trouve que 50 % des molécules d'aldéhyde sont hydratées.

VI

CHLORAL

Le chloral est un des aldéhydes formant plus facilement et plus parfaitement des hydrates. Il est très facile d'isoler l'hydrate cristallin dont la composition correspond à la formule $\text{CCl}_3\text{CHO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, aussi a-t-il été connu depuis longtemps.

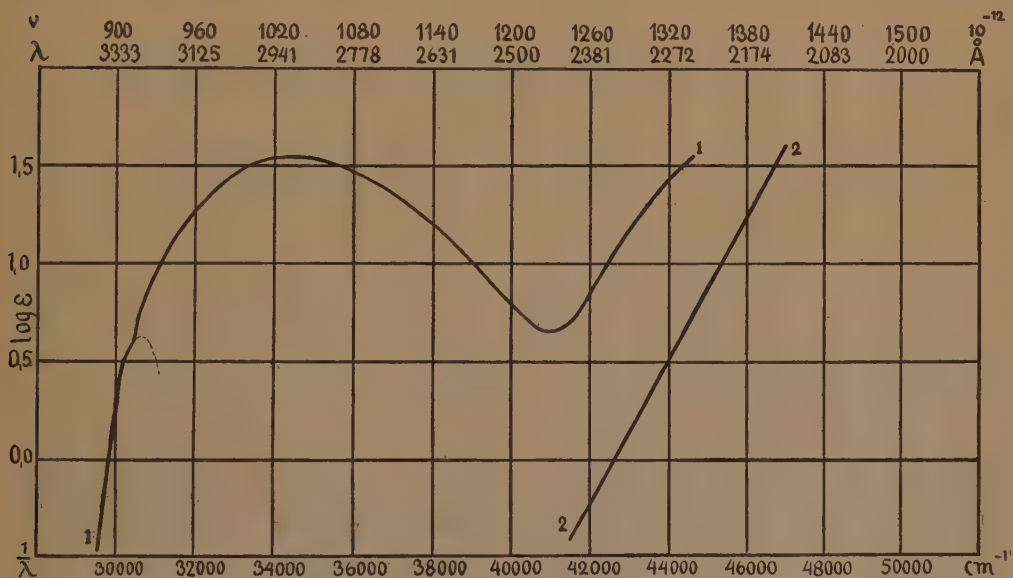


Fig 25 — Courbes d'absorption du chloral.

1. Solution hexanique.
2. » aqueuse.

Dans la littérature chimique on a discuté si on devait prendre l'hydrate du chloral pour chloral avec une molécule d'eau de cristallisation, ou si le produit était un hydrate véritable contenant deux groupes de OH. La dernière interprétation est maintenant généralement acceptée et elle est aussi bien conforme au caractère de

la substance. Pour l'étude du spectre d'absorption du chloral dans l'eau j'ai employé des solutions faites tantôt en dissolvant du chloral pur dans l'eau, tantôt en dissolvant de l'hydrate de chloral pur dans l'eau. L'absorption dans ces deux cas a été identique. Donc, on peut supposer que les substances employées ont été pures.

La courbe d'absorption (n° 2, fig. 22) montre que l'hydrate de chloral est très fortement hydraté. On n'y trouve pas la bande d'absorption de CO caractéristique, mais seulement une absorption générale toujours croissante vers l'ultra-violet lointain.

Pour indiquer l'absorption du chloral dans un dissolvant non aqueux, nous avons fait des solutions de chloral anhydre dans l'hexane en cassant des ampoules contenant des quantités pesées de chloral sous la quantité calculée de solvant. Les solutions doivent être préservées contre l'humidité de l'air (également pendant qu'elles sont photographiées); car le chloral se joint très vite à la vapeur d'eau et l'hydrate de chloral se sépare en de petits cristaux ayant la forme d'aiguilles.

La figure suivante montre le résultat de la recherche :

Chloral, Solution hexanique

Maximum	$\epsilon_{(\max.)}$	Epaulement	$\epsilon_{(\max.)}$	Minimum	$\epsilon_{(\min.)}$
2900 Å	33,0	3270 Å	6,7	2440 Å	4,6

Ainsi le chloral dissout dans l'hexane montre un maximum d'absorption exactement dans la même région que les autres aldéhydes aliphatiques, pour 2900 Å (pour l'aldéhyde propionique 2895 Å, pour l'aldéhyde acétique 2934 Å).

En introduisant les trois atomes de Cl dans la molécule d'aldéhyde, le coefficient d'extinction est devenu deux fois plus grand que celui des aldéhydes non halogènes; $\epsilon = 33,0$ pour le chloral (11,8 pour l'aldéhyde acétique, 18,2 pour l'aldéhyde propionique). L'absorption du chloral est aussi considérablement croissante dans l'ultraviolet lointain. Ce qui semble appuyer la théorie que l'absorption dans cette région est due à la partie de la molécule combinée avec le groupe C = O.

VI

QUELQUES EXPÉRIENCES SUR LA TRANSFORMATION DE L'ALDÉHYDE ACÉTIQUE EN SA FORME ÉNOLIQUE

Comme nous l'avons mentionné pour l'aldéhyde acétique, il faut compter sur la possibilité d'une transformation de la forme cétonique en la forme énolique, dite alcool vinylique :



mais jusqu'à présent on n'a pas réussi à isoler ce composé à l'état pur.

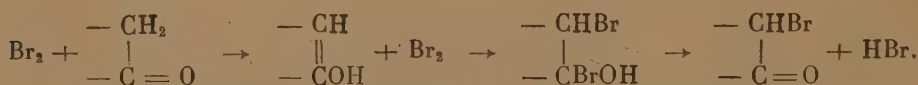
En 1887 POLECK et THÜMMEL ⁽⁴⁴⁾ croyaient constater qu'une substance fort réactive, qui se formait de l'air dans l'éther éthylique était l'alcool vinylique. Ils croyaient pouvoir l'isoler ou bien par distillation fractionnée, ou bien sous forme d'un composé au mercure en agitant l'éther avec une solution de chlorure de mercure dans une solution de bicarbonate de potasse. Ils estimaient que cette substance n'était pas l'aldéhyde acétique, parce que le composé ne donnait pas la réaction au miroir d'argent avec la solution ammoniacale AgNO_3 , et parce que l'aldéhyde acétique ne formait pas le composé de mercure en question. D'après mes expériences, cette dernière conclusion n'est pas correcte. L'aldéhyde acétique tout fraîchement distillé se montrant spectrographiquement pure, dissoute dans l'éther et traité par la manière décrite par P. et T., donne en une demi-heure un fort précipité d'un blanc composé de mercure.

Plus tard (en 1897) NEF ⁽⁴⁵⁾ a montré que la substance réactive dans l'éther n'était sûrement pas l'alcool vinylique, mais des autres composés vinyliques comme divinyléther et vinyléthyléther. Les recherches de WIELAND et WINGLER ⁽⁵¹⁾ sur l'autoxydation d'éther toutes ces dernières années ont confirmé les observations de NEF.

Cependant NEF a montré qu'en agitant l'aldéhyde acétique dans des solutions faiblement alcalines avec HgO fraîchement précipité, on a un précipité blanc qui doit être sûrement pris pour un composé de l'alcool vinylique. Cette interprétation se confirme par la réactivité des composés éthyléniques avec du mercure et par le fait que la combinaison avec l'acide hydrochlorique donnait immédiatement l'aldéhyde acétique.

Après les recherches de NEF qui ont été — et le sont toujours — continuées entre autres par EVANS ⁽¹¹⁾ et ses collaborateurs, il faut compter dans des solutions alcalines de beaucoup d'aldéhydes (particulièrement bien examiné concernant les hexoses) sur la présence de la forme énolique. Pour expliquer les condensations qui ont lieu dans les solutions alcalines d'aldéhydes aliphatiques — et particulièrement dans des condensations d'aldol — on admet généralement la transformation de ces aldéhydes en leur forme énolique.

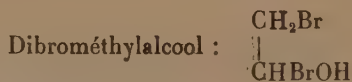
Le même résultat, que l'aldéhyde acétique peut s'énoliser, fut également obtenu en employant une autre base. LAPWORTH et plus tard KURT MEYER ont émis pour la bromuration des combinaisons carbonyliques la théorie que la réaction se développe en forme énolique, à laquelle se combine l'halogène; HBr se sépare ensuite de la combinaison de brome et l'on a le produit de réaction bien connu : le α substitut de brome :



Pour l'aldéhyde acétique la cinétique de cette réaction a été étudiée par DAWSON, BURTON et ARK (1914) : ces auteurs ont montré que la forme réagissante doit être la forme énolique.

En 1923 C.-F. WARD ⁽⁵⁰⁾ a montré qu'en traitant l'acide pyruvique avec du brome, on peut vraiment isoler un produit additionnel du brome, dont se sépare lentement HBr. Il a ainsi donné à cette théorie une base expérimentale. Que c'est justement par l'acide pyruvique qu'on a réussi d'abord à isoler le produit intermédiaire hypothétique a son explication dans le fait intéressant démontré par C. FROMAGEOT et V. HENRI que l'acide pyruvique contient des quantités considérables de forme énolique même dans des solutions acides.

Enfin STEPHANOW, PREOBRASCHENSKY ET SCHTSCHUHENSKY ⁽⁴⁹⁾ ont publié une recherche sur l'action du brome en paraldehyde, indiquant qu'il se forme, comme première phase de la réaction, un produit additionnel incolore que Br ne sépare qu'après avoir ajouté du carbonate de calcium. Du produit de la réaction entre le paraldehyde et le brome, ils ont isolé par distillation dans le vide une fraction à point d'ébullition constant 31° (17 millimètres). Cette fraction est d'après l'analyse



une matière très labile abandonnant HBr après distillation et formant tribrom-paraldehyde par polymérisation de l'aldéhyde acétique monobrome primaire formée.

Dibrométhylalcool étant justement le produit additionnel du brome de la forme énolique de l'aldéhyde acétique, STEPHANOW en conclut conformément à WARD et KURT MEYER que la réaction se développe sur la forme énolique. Il est ainsi vraisemblable que plusieurs des réactions de l'aldéhyde acétique — dans des

solutions acides ou bien alcalines — se développent, la forme énolique étant le produit intermédiaire. J'ai essayé s'il était possible de démontrer spectrographi-

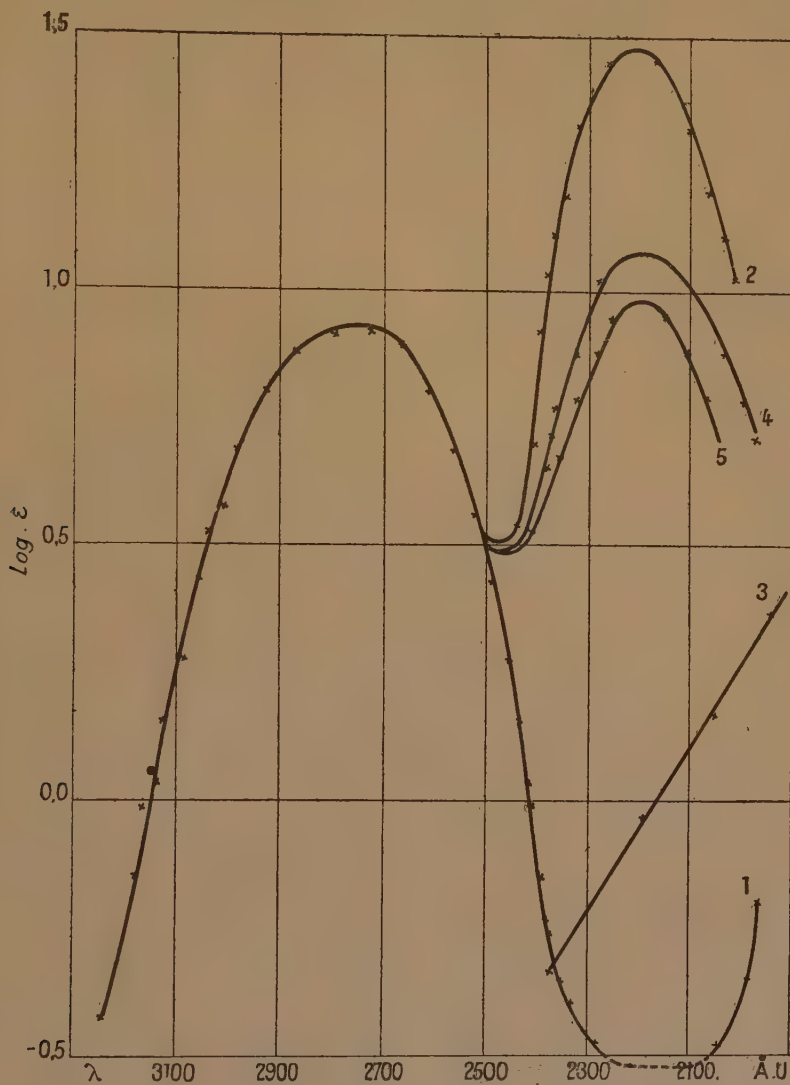


Fig. 26.

1. Aldéhyde acétique en solution aqueuse.
2. Aldéhyde acétique en NaOH 0,01 m.
3. Paraldéhyde en solution hexanique.
4. Paraldéhyde traité par HCl.
5. Aldéhyde acétique traité par HCl.

quement l'existence de cette forme énolique. Comme l'ont montré les beaux travaux de V. HENRI en collaboration avec GROSSMANN et FROMAGEOT, la méthode spectrogra-

phique fournit des conditions toutes particulières pour montrer un tautoméri-céto-énolique.

1. Des solutions alcalines. — Pour l'aldéhyde acétique les conditions de condensation sont très compliquées même dans des solutions faiblement alcalines. Ainsi HAMMERSTEN a montré que par p_{H+} 9.3, l'aldéhyde acétique est déjà presque entièrement condensée en aldole après trois heures. Pour éviter des réactions trop détaillées, la méthode employée a été la suivante :

On fait une solution 0,1 m. d'aldéhyde acétique dans 0,01 NaOH en mélangeant 25 cm³ 0,2 m. aldéhyde acétique et 25 cm³ 0,02 NaOH. Après 3 minutes la solution est neutralisée avec 0,1 m. HCl et puis photographiée. Les courbes et la table ci-dessous en montrent le résultat :

La courbe 1 est la courbe d'absorption de l'aldéhyde acétique dans une solution aqueuse, tandis que la courbe 2 donne la courbe d'absorption de l'aldéhyde acétique après que la solution a été traitée avec l'alcali. On voit qu'il y a maintenant un maximum d'absorption prononcé là où l'aldéhyde acétique pur avait un minimum prononcé. Sachant d'après des recherches antérieures que la liaison double entre deux atomes de C produit une absorption intense pour $\lambda = 2000 \text{ \AA}$ et que cette absorption est peu décalée vers le visible par la présence d'un groupe hydroxylique dans la molécule, l'apparition de ce maximum d'absorption peut très bien être interprétée comme maximum d'absorption de la forme énolique.

Il est ainsi bien conforme à la théorie que nous avons trouvée un maximum d'absorption pour $\lambda = 2215 \text{ \AA}$. En supposant que le coefficient d'absorption de ce maximum soit celui généralement trouvé pour les liaisons éthyléniques $\epsilon = c. 10'000$ la courbe d'absorption nous permet de calculer approximativement le nombre de molécules énoisées dans l'aldéhyde acétique. Ce calcul fait, on trouve dans la solution traitée par alcali 1 molécule énoisée pour 335 molécules d'aldéhyde.

2. Solutions traitées par l'acide hydrochlorique. — Des solutions de l'aldéhyde acétique faiblement acides donnent exactement la même courbe d'absorption que l'aldéhyde pur en solution aqueuse. Cependant, on aura un résultat tout différent en examinant l'aldéhyde sous les conditions où ont lieu les condensations du paralaldéhyde. Mais il faut d'abord décrire la purification du paralaldéhyde.

La purification du paralaldéhyde a été faite par congélation successive suivie d'une distillation fractionnée, de la fraction ayant le point de fusion le plus haut.

HOLLMANN ⁽²⁶⁾ ayant fait un paralaldéhyde très pur, dit avoir obtenu par distillation deux fractions dont l'une a le point d'ébullition 121,5-123° et l'autre 123-124°. Dans cette relation il me semble qu'il est intéressant de mentionner qu'en distillant séparément les deux fractions obtenues par congélation et en examinant leur absorption, on n'aura pas la même courbe d'absorption dans les deux cas. Sur la courbe ci-dessous, n° 1 est la courbe d'absorption pour la fraction ayant le point de fusion le plus haut, n° 2 est la courbe d'absorption pour la fraction ayant le point de fusion le plus bas. Comme on le voit, elle donne un maximum d'absorption, exactement dans la même région que la forme énolique de l'aldéhyde acétique produit qui se trouve sans doute en petite quantité dans cette fraction.

J'ai fait les expériences suivantes :

a) A une quantité exactement dosée du paraldehyde pur ayant la courbe d'absorption n° 1, on ajoute 1 goutte d'acide hydrochlorique pur concentré. Après agitation, le liquide est dilué avec de l'eau jusqu'à un volume fixé et on le photographie. Le mélange de la réaction se compose alors d'aldéhyde acétique et de paraldehyde en équilibre (d'après Hollman). La courbe d'absorption (n° 4, fig. 26) présente la bande d'absorption de l'aldéhyde acétique avec maximum pour λ ca. 2800 Å,

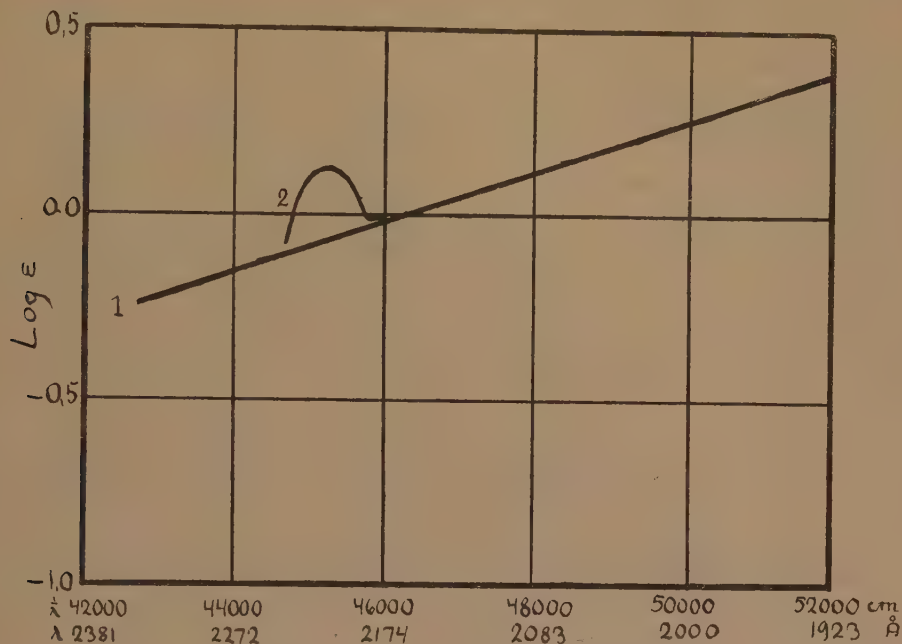


Fig. 27. — Courbes d'absorption du paraldehyde.

mais, dans la région où l'aldéhyde acétique a son minimum, il se trouve un maximum prononcé pour 2200 Å avec $\epsilon = 12.0$, cela exactement au même endroit où les solutions alcalines de l'aldéhyde acétique présentaient un maximum d'absorption. Cette solution doit donc aussi contenir la forme énolique de l'aldéhyde acétique; la proportion entre l'aldéhyde acétique et les molécules énolisées est calculée à partir de ϵ , elle est 830 : 1.

b) On ajoute à une quantité exactement dosée de l'aldéhyde acétique pur, 1 goutte d'acide hydrochlorique concentré, le liquide est secoué et additionné d'eau jusqu'à la marque du ballon de mesure. Nous avons à traiter maintenant un mélange d'aldéhyde acétique et de paraldehyde comme dans l'expérience a et la courbe d'absorption (n° 5, fig. 26) montre que dans ce cas, nous trouvons aussi le maximum d'absorption de la forme énolique. Au moyen de ϵ nous calculons la proportion entre l'énol et l'aldéhyde, elle est de 1 : 1045.

	Maximum λ	ϵ	Minimum λ	ϵ	Proportion de la forme énolique
Aldéhyde acétique	2778	8,7	2150	0,24	1 pour 30'000
Aldéhyde acétique 0,01 NaOH.....	2215	29,6	2475	3,2	1 » 335
Paraldéhyde + HCl	2205	12,0	2470	3,0	1 » 835
Aldéhyde acétique + HCl.....	2205	9,6	2465	3,0	1 » 1040

Le tableau donne les valeurs du coefficient d'absorption, les positions des maxima et minima ainsi que les proportions de la forme énolique.

On pourrait craindre que le maximum d'absorption trouvé fut dû à la formation de l'aldéhyde crotonique. Cet aldéhyde étant formé par des condensations plus profondes de l'aldéhyde acétique dans des solutions aussi bien alcalines qu'acides. Cependant, l'absorption de l'aldéhyde crotonique a été étudiée au Laboratoire de V. HENRI à Zurich par LÜTHY. En examinant les plaques originales de Lüthy, il ressort que l'aldéhyde crotonique n'a pas encore atteint son maximum d'absorption pour λ 2000 Å, alors que la forme énolique de l'aldéhyde acétique a déjà un maximum prononcé à 2215 Å, une confusion est ainsi impossible.

RÉSUMÉ

Le travail présent est une étude de la structure des molécules de quelques aldéhydes aliphatiques, ainsi que des conditions d'activation et de tautomérisation de ces molécules.

La méthode employée repose sur l'analyse des spectres d'absorption ultraviolets des corps à l'état de vapeur, ainsi qu'en solution dans différents solvants.

Les résultats généraux obtenus au cours de ce travail sont les suivants :

1. L'aldéhyde formique présente à l'état de vapeur un spectre formé de 35 bandes de vibration, chaque bande se décomposant en un grand nombre de raies fines correspondant à la rotation de la molécule.

2. La rotation de la molécule est double ; elle se laisse représenter très exactement par les formules théoriques de rotation doublement quantifiée d'une molécule ayant deux moments d'inertie différents. C'est le premier exemple d'un spectre de ce genre.

3. Les valeurs des deux moments d'inertie

$$J_0 = 1,38 \cdot 10^{-40} \quad \text{et} \quad K_0 = 23 \cdot 10^{-40}$$

permettent de construire un modèle de la molécule d'aldéhyde formique.

C'est une molécule en Y, la distance C-O étant égale à $1,09 \cdot 10^{-8}$ cm, C-H à $1,3 \cdot 10^{-8}$ et H-H à $1,3 \cdot 10^{-8}$ cm, l'angle $\gamma = 60^\circ$.

4. Les mouvements de vibration des atomes dans la molécule normale d'aldéhyde formique présentent deux fréquences fondamentales $\alpha_0 = 1572,3 \text{ cm}^{-1}$ et $\beta_0 = 441 \text{ cm}^{-1}$.

La première correspond à la vibration des atomes de C et O, la deuxième aux vibrations des atomes de H $\longleftrightarrow$ H.

5. Dans la molécule activée le moment d'inertie augmente et les fréquences de vibration diminuent, on trouve $\alpha' = 1231,3$ et $\beta' = 398 \text{ cm}^{-1}$.

Il en résulte que les atomes sont plus éloignés entre eux dans la molécule activée que dans la molécule normale.

6. La molécule d'aldéhyde formique présente une ressemblance très étroite avec la molécule de l'oxyde de carbone.

Nous avons trouvé pour l'oxyde de carbone une nouvelle bande d'absorption triple pour $\lambda = 2060 \text{ \AA}$, ce qui est d'accord avec la théorie que la molécule normale de CO se trouve à l'état électronique 1S .

7. Le spectre de rotation de l'aldéhyde formique étant formé de triplets ayant une séparation très voisine de celle de CO, la discussion des états électroniques de cette molécule conduit à admettre que cette molécule est quadri-valente, l'état normal étant comme pour l'atome de Si un état 3P .

8. La molécule d'aldéhyde formique passe après une activation de vibration égale à huit quanta à un état de prédissociation.

9. Par élévation de la température le nombre d'états de rotation de la molécule est augmenté.

10. En solution aqueuse il existe moins de 1 pour 1230 molécules monomoléculaires.

En solution hexanique nous avons obtenu un spectre semblable à celui de la vapeur. La solution contient des molécules monomoléculaires en grande quantité.

11. L'aldéhyde acétique possède à l'état de vapeur une première région d'absorption discontinue formée de 60 bandes, dont les premières ont une structure fine.

12. L'analyse de la structure fine a permis de calculer le moment d'inertie, égal à :

$$J_0 = 2,43 \cdot 10^{-40}$$

ceci montre que dans la molécule d'aldéhyde acétique les atomes $C - C = O$ sont en ligne droite.

13. La molécule d'aldéhyde acétique présente une fréquence de vibration fondamentale égale pour la molécule normale à $\nu_0 = 825$ et pour la molécule activée à 517 cm^{-1} .

14. Des résultats du même genre ont été obtenus pour l'aldéhyde propionique.

15. L'étude des spectres des solutions a permis un calcul approximatif du nombre de molécules libres et de molécules hydratées.

16. J'ai montré l'existence de la forme énolique de l'aldéhyde acétique dans les conditions dans lesquelles cet aldéhyde se polymérise, c'est-à-dire en solutions alcalines aussi bien qu'en catalysant la polymérisation au moyen d'un acide.

17. J'ai calculé approximativement la quantité de forme énolique sous différentes conditions.

BIBLIOGRAPHIE

1. AUERBACH et BARSCHALL. — *Arbeit, a. d. Kais. Gesundheitsamt*, Berlin, 22, 584, 1905 (solution de l'aldéhyde formique).
2. BIRGE. — *Phys. Rev.*, 28, 1157, 1926 (spectre de CO).
3. BIRGE. — *Molecular spectra* ; *Bull. National Res. Council.*, 1926, 95.
4. BJERRUM N., NERNST, Festschrift. — *Rotation des molécules*.
5. BLAIR et LEDBURY. — *J. Chem. Soc.*, London, 127, 26, 1925 (solution aqueuse de l'aldéhyde formique).
6. BURMEISTER. — *Verhand. d. D. Phys. Ges.*, 15, 609, 1913, (spectre de CO).
7. CAMERON. — *Philos. Mag.*, 1, 405, 1926 (bandes de CO).
8. COLLES. — *J. Chem. Soc.*, London, 89, 1246, 1906 (hydrates d'aldéhyde acétique).
9. EUCKEN A. — *Jahrb. d. Radioaktivität*, 16, 361, 1919 (molécule d'eau).
10. EUCKEN A. — *Zeitsch. f. Physik*, 57, 714, 1926 (structure de CO₂).
11. EVANS et Looker. — *J. Am. Chem. Soc.*, 43, 1925, 1921 (forme énolique de l'aldéhyde acétique).
12. FOWLER. — *Report on series in line spectra*, 1922.
13. FOWLER A. et SELWIN E. — *Proc. Royal Soc.*, 118, 34, 1928 (spectre du carbone).
14. GUILLERY MARIA. — *Zeitsch. f. Physik*, 42, 121, 1927 (analyse des bandes NO).
15. V. HALBAN. — *Proc. Royal Soc.* 117, 1927.
16. HARRIES. — *Ber. d. D. Chem. Ges.*, 34, 625, 1901 (purification de l'aldéhyde formique).
17. HENRI V. — *Physik. Zeitsch.*, 14, 515, 1913 (méthode spectrographique).
18. HENRI V. — *Physik. Zeitsch.*, 14, 516, 1913 (lumière continue dans l'ultraviolet).
19. HENRI V. — *Structure des molécules*, Paris 1925, Hermann.
20. HENRI et Bielecki. — *Comptes rend.*, 155, 456, 1912 (absorption de l'aldéhyde aliphatique).
21. HENRI et CASTILLE. — *Bull. Soc. Biochimique*, 6, 299, 1924 (purification des solvants).
22. HENRI et ERRERA. — *Journ. de phys.*, (structure des molécules compliquées).
23. HENRI et FROMAGEOT Cl. — *Bull. Soc. Chim.*, 37, 845, 1925 (forme énolique de l'acide pyruvique).
24. HENRI et LASZLO. — *Proc. Royal Soc.*, 105, 662, 1924 (construction du tube d'absorption).
25. HENRI et WURMSER R. — *Journ. de physique et Rad.*, 8, 289, 1927 (réaction photochimique).
26. HOLLMAN. — *Zeitsch. f. phys. Chem.*, 43, 129, 1902 (préparation de l'aldéhyde acétique).
27. HOMFREY. — *J. Chem. Soc.*, London, 87, 1430, 1905 (solutions aqueuses de l'aldéhyde acétique).
28. HORI T. — *Zeitsch. f. Phys.*, 44, 834, 1927 (spectre d'hydrogène).
29. HULTHÉN. — *Ann. d. Phys.*, 71, 41, 1923 (spectre de CO).
30. HULTHÉN. — *Zeitsch. f. Phys.*, 45, 331, 1927 (application de la théorie du spinn).
31. HUND F. — *Zeitsch. f. Phys.*, 31, 81, 1925 (structure de la molécule d'eau).
32. HUND F. — *Zeitsch. f. Phys.*, 36, 657, 1926 ; 40, 742, 1927 ; 42, 93, 1927, (application de la théorie du spinn).
33. JOHNSON. — *Nature*, 117, 376, 1926 (spectre de CO).
34. KATSER. — *Tabelle der Schwingungszahlen*, Leipzig 1925.
35. KEESOM et de SMEDT. — *Versl. Amsterdam*, 33, 4, 1924 (structure de CO₂).
36. KEMBLE C. F. — *Molecular spectra*, *Bull. National Res. Council.*, 1926.
37. LEIPSO. — *Astrophys. Journ.*, 63, 73, 1926 (bande de CO).
38. Mc LENNAN, SMITH et PETERS. — *Proc. Royal Soc. Canada*, 19, 39, 1925 (spectre de CO).

39. Mc LENNAN, et SHAVER. — *Proc. Royal Soc. Canada*, **18**, 1. 1924 (spectre de Si).
 40. LÜTGEMEIER F. — *Zeitsch. f. Phys.*, **38**, 251, 1926 rotation des molécules polyatomiques).
 41. MARK. — *Zeitsch. f. Elektrochemie*, **31**, 523, 1925 (Structure de CO_2).
 42. MECKE. — *Physikalische Zeitsch.*, **26**, 217, 1925 (structure des bandes).
 43. NEF. — *Annal. Liebig*, **298**, 327, 1897 (alcool vinylique).
 44. POLLECK et THÜMMEL. — *Ber. d. D. Chem. Ges.*, **22**, 2879, 1887 (alcool vinylique).
 45. PURVIS et CLELAND. — *J. Chem. Soc. London*, **101**, 1810, 1912 (spectres des aldéhydes aliphatiques).
 46. RICHARDSON. — *Proc. Royal Soc.*, **114**, 643, 1927 (bandes d'hydrogène).
 47. SCHAEFER et PHILIPPS. — *Zeitsch. f. Phys.*, **36**, 399, 1926 (spectre de CO).
 48. SMITH J. C. H. —
 49. STEPHANOW, PREOBRASCHENSKY et SCHTSCHUHENSKY. — *Ber. d. D. Chem. Ges.*, **59** 2533, 1926
(action du brome en paraldéhyde).
 50. WARD C. F. — *J. Chem. Soc., London*, **123**, 2207, 1923 (Acide pyruvique).
 51. WIELAND et WINGLER. — *Annal. Liebig*, **431**. 301, 1923 (Autoxydation de l'éther).
 52. ZAHN. — *Phys. Rev.*, **27**, 455, 1926 (structure de CO_2).
-

TABLE DES MATIÈRES

PRÉFACE.....	Pages- v
INTRODUCTION.....	1
1. Rotation de la molécule.....	3
2. Vibration des atomes.....	5
3. Termes électroniques.....	7

PREMIÈRE PARTIE

SPECTRES D'ABSORPTION DES CORPS A L'ÉTAT DE VAPEUR

Méthode employée.....	9
I. Aldéhyde formique :	
1. Purification.....	11
2. Méthode employée pour obtenir le spectre.....	11
3. Aspect général du spectre.....	12
4. Analyse de la structure fine des bandes.....	14
5. Quantification de la rotation des molécules d'aldéhyde.....	17
6. Structure fine des bandes.....	19
7. Vérification des règles de combinaison.....	47
8. Résultats de l'analyse du spectre de rotation.....	48
9. Influence de la vibration des atomes sur la rotation de la molécule.....	51
10. La deuxième rotation de la molécule.....	55
11. Modèle de la molécule HCHO.....	58
12. États des électrons de l'aldéhyde formique et de l'oxyde de carbone. Relation avec les atomes C et O.....	60
13. La bande α	67
14. Influence de la température sur la rotation de la molécule d'aldéhyde formique.....	69
15. Prédissociation de la molécule. Calcul des moments d'inertie.....	70
16. Mesure des bandes floues G.-L.....	71
17. Les états de vibration des atomes dans la molécule d'aldéhyde formique.....	79
II. Aldéhyde acétique :	
1. Préparation et purification.....	83
2. Aspect général du spectre et les états de vibration.....	83
3. Analyse de la structure fine.....	90
4. Calcul du moment d'inertie et modèle de la molécule.....	94
5. Influence de la température.....	94

	Pages
III. Aldéhyde propionique.....	95
IV. Chloral.....	98
V. Etats d'activation des aldéhydes aliphatiques.....	99

DEUXIÈME PARTIE

SPECTRES D'ABSORPTION DES SOLUTIONS

I. Introduction	101
II. Méthode employée.....	103
III. Aldéhyde formique :	
1. la solution hexanique.....	105
2. la solution aqueuse.....	106
IV. Aldéhyde acétique.....	110
V. Aldéhyde propionique.....	113
VI. Chloral	115
VII. Quelques expériences sur la transformation de l'aldéhyde acétique en sa forme énolique.....	117
RÉSUMÉ.....	123
BIBLIOGRAPHIE	125

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

LES FORMES ÉNOLIQUES DES SUCRES

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 12 Novembre 1928

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

IMPRIMERIE DES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE, Paris-Saint-Amand.

22-11-1928.
